

**Über die Darstellung von
Monoalkylsulfoniumsalzen und über
Untersuchungen auf dem Gebiet
der Nitriliumsalze**

Rüdiger Ruhнау



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON MONOALKYLSULFONIUMSALZEN
und
ÜBER UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIET DER NITRILIUMSALZE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Rüdiger Ruhnau

aus

Danzig

Oktober 1957

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 26. FEB. 1958

Meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität München in der Zeit von März 1955 bis Juli 1957 ausgeführt.

Die Anregung dazu erhielt ich von meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages, dem für sein Entgegenkommen und die mir stets gewährte freundliche Unterstützung mein herzlicher Dank gilt.

Weiterhin bin ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Wieland sowie Herrn Prof. Dr. R. Huisgen für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse und für die Förderung meiner Ausbildung zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. ÜBER DIE DARSTELLUNG VON MONOALKYLSULFONIUMSALZEN

Einführung.	1
---------------------	---

Theoretischer Teil

I. Nomenklatur	2
II. Die Mercaptan-Addukte des Zinntetrachlorids	3
III. Monoalkylsulfonium-hexachlorostannate.	7
IV. Über Disulfidiumsalsze	12
V. Vorversuche zur Darstellung eines nicht-substituierten Sulfonium-salzes	14

Experimenteller Teil

a) Die Darstellung der Verbindungen.	17
b) Die Ausführung der Analysen	17
c) Die Bestimmung der Zersetzungsdrucke	18
d) Leitfähigkeitsmessung	19
1. Äthylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt	20
2. n-Propylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt	20
3. n-Butylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt.	21
4. t-Butylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt.	22
5. Benzylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt	22
6. Thiophenol-Zinntetrachlorid-Addukt	23
7. Thiokresol-Zinntetrachlorid-Addukt	23
8. Zinn-dichlorid-diphenylmercaptid	24
9. Zinn-dichlorid-ditolylmercaptid.	25
10. Äthylsulfonium-hexachlorostannat.	25
11. n-Propylsulfonium-hexachlorostannat.	26
12. t-Butylsulfonium-hexachlorostannat	27
13. n-Butylsulfonium-hexachlorostannat	27
14. Benzylsulfonium-hexachlorostannat	28
15. Phenylsulfonium-hexachlorostannat	29
16. Tolylsulfonium-hexachlorostannat.	29
17. Diäthyl-disulfidium(1+) -hexachloroantimonat.	30
18. n-Dipropyl-disulfidium(1+) -hexachloroantimonat	31

19. Versuch zur Bildung eines Schwefelwasserstoff-Zinntetrachlorid-Addukts	31
20. Versuch zur Darstellung eines nicht-substituierten Sulfoniumsalzes ..	32

B. ÜBER UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIET DER NITRILIUMSALZE

Einführung	33
------------------	----

Theoretischer Teil

I. Allgemeines	35
II. Leitfähigkeitsmessungen an den von F. Klages und W. Grill dargestellten Verbindungen	35
III. Leitfähigkeitsmessungen an einigen nach H. Meerwein dargestellten Substanzen	40
IV. Nitriliumsalze mit Zinntetrachlorid als Komplexbildner	43
V. Zusammenfassung	46

Experimenteller Teil

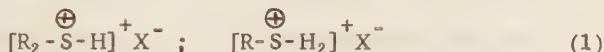
a) Allgemeines	47
1. Benzonitril-Antimonpentachlorid-Addukt	47
2. p-Tolunitril-Antimonpentachlorid-Addukt	48
3. Phenyl-acetonitril-Antimonpentachlorid-Addukt	48
4. Acetonitril-Antimonpentachlorid-Addukt	49
5. Benz-N-methylimonium-hexachloroantimonat-chlorid	50
6. p-Tolu-imonium-hexachloroantimonat-chlorid	50
7. Phenyl-acet-imonium-hexachloroantimonat-chlorid	51
8. N-Methyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat	52
9. N-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat	52
10. Benz-imonium-hexachloroantimonat-chlorid	53
11. Abspaltungsversuche	54
12. Benzonitril-Zinntetrachlorid-Addukt	55
13. Benzonitrilium-hexachlorostannat	56
14. N-Methyl-benzonitrilium-hexachlorostannat	57
15. Triäthylammonium-hexachlorostannat	58

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON MONOALKYLSULFONIUMSALZEN

Einführung

Nachdem die Untersuchungen auf dem Gebiet der Oxoniumsalze, die in der Reihe der tertiären Oxoniumsalze hauptsächlich von H. MEERWEIN (Lit. 1) und seiner Schule, in der nicht-tertiären Reihe vornehmlich von F. KLAGES (Lit. 2) und Mitarbeitern erfolgten, zu interessanten Ergebnissen führten, wandte sich das Interesse der Chemiker solchen salzartigen Verbindungen zu, in denen an Stelle des Sauerstoffs andere Heteroatome stehen.

Insbesondere die Verbindungen des auf den Sauerstoff als Gruppenelement folgenden Schwefels, wurden in den Kreis der Untersuchung einbezogen. Während tertiäre Sulfoniumsalze, in denen der positiv geladene Schwefel drei Alkylreste trägt, schon seit langem bekannt sind, gelang es F. KLAGES u. A. GLEISSNER (Lit. 3) als ersten, zu den nicht-tertiären Sulfoniumsalzen vorzustossen, also solchen, bei denen mindestens einer der drei Liganden des Schwefels ein Wasserstoffatom ist:



Diese Salze sind jedoch nur dann einigermassen beständig, wenn das Anion X^- sehr wenig basisch ist, anderenfalls löst sich der Wasserstoff als Proton vom Schwefel und bildet mit dem Anion X^- die Säure HX . Am geeignetsten erwies sich neben anderen komplexen Halogeno-anionen insbesondere das Hexachlorostannat- und das Hexachloroantimonat-ion.

Eingehende Untersuchungen über nicht-tertiäre Sulfoniumsalze sind bisher ausschliesslich an solchen Verbindungen durchgeführt worden, denen die Base Thioäther (Lit. 3) zugrunde liegt. Ebenso ist aber auch bei den Mercaptanen auf Grund der freien Elektronenpaare am Schwefelatom eine gewisse Basizität anzunehmen. Durch Aufnahme eines Protons müssten sie in Monoalkyl-sulfonium-ionen übergehen:



Unseres Wissens sind derartige Salze in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden. In der vorliegenden Arbeit sollten einige Sulfoniumsalze dargestellt werden, in denen zwei oder auch alle drei der am Sulfoniumatom befindlichen organischen Reste durch Wasserstoff ersetzt sind, und es sollten die Eigenschaften der erhaltenen Salze geprüft werden.

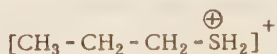
Da die Vorstufe zu den Sulfoniumsalzen die Additionsprodukte der Metallhalogenide an die Mercaptane sind, wurden auch diese eingehend untersucht. Versuche über die Umsetzung von Disulfiden endlich schliessen den Kreis der in Frage kommenden Schwefelverbindungen.

Theoretischer Teil

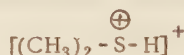
I. Nomenklatur

Der Name Sulfoniumsalze knüpft eng an den Begriff der Oxoniumsalze an. Dementsprechend unterscheiden wir:

1. das Sulfonium-Ion, das sich von H_2S als „Base“ ableitet,
2. die Monoalkylsulfonium-Ionen, mit Mercaptanen als Base ⁺⁾ ,
3. die Dialkylsulfonium-Ionen, denen die Thioäther als Base zugrunde liegen, und
4. das Trialkylsulfonium-Ion, dem keine Schwefelverbindung mehr eindeutig als Base zugeordnet werden kann. Zahl und Art der Alkylreste werden jeweils an den Anfang des Salznamens gestellt. Z.B.:

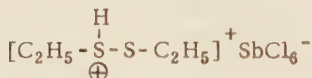


Monopropylsulfonium-Ion

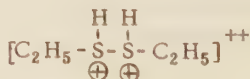


Dimethylsulfonium-Ion

Ein besonderes Problem bietet die Benennung der sich von den Dialkyldisulfiden ableitenden Salze, denn einerseits verliert hier die Bezeichnung Sulfoniumsalz ihren Sinn, andererseits können grundsätzlich ein oder alle zwei Schwefel-Atome Onium-Charakter besitzen. Unter diesen Umständen erschien es am geeignetsten, dem Vorschlag von H. REMY (Lit. 4) entsprechend, die Bezeichnung Disulfidiums Salze zu wählen und gleichzeitig, wie ebenfalls von H. REMY bei den Hydraziniumsalzen (Lit. 5) vorgeschlagen, die Ladungszahl des Ions in Klammern anzufügen. Für die sich vom Dialkyldisulfid ableitenden Ionen ergeben sich also folgende Bezeichnungen:



Diäthyl-disulfidium(1+)-
hexachloroantimonat



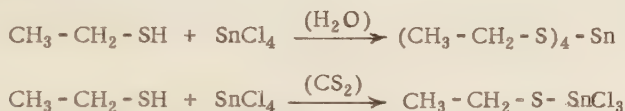
Diäthyl-disulfidium(2+)-Ion

⁺⁾ Diese Salze könnte man auch Mercaptaniumsalze nennen, doch würde dann abgesehen davon, dass der Zusammenhang mit den Oxoniumsalzen nicht mehr klar ersichtlich ist, auch die Beziehung der Sulfonium-Ionen untereinander gestört sein.

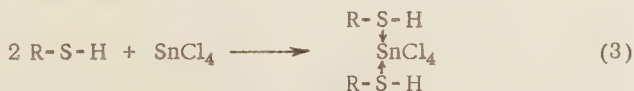
II. Die Mercaptan-Addukte des Zinntetrachlorids

Die Additionsverbindungen von Komplexbildnern mit Mercaptanen stellen für die Bildung der Monoalkylsulfoniumsalze wichtige Zwischenglieder dar und wurden daher einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Als Gegenstand dieser Untersuchung waren ursprünglich die Antimonpentachlorid-Addukte der Mercaptane vorgesehen. Hier ergaben sich aber wegen der oxydierenden Wirkung des fünfwertigen Antimons (vgl. S. 12) gewisse Komplikationen, die bei Verwendung von Zinntetrachlorid nicht in Erscheinung treten.

Über die Umsetzung von Mercaptanen mit Zinntetrachlorid (Lit. 6) ist in der Literatur bisher nur bekannt, dass sie stets unter Chlorwasserstoff-Abspaltung verläuft und in Wasser bzw. Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, zu folgenden Produkten führt:



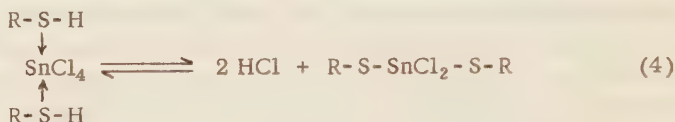
Im Gegensatz zu diesen Angaben, gelang es uns ohne Schwierigkeiten, in Äthylchlorid als Lösungsmittel bei Temperaturen unter -50° die Zinntetrachlorid-Addukte von Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und Benzylmercaptan sowie die Thiophenol- und die Thiokresol-Additionsverbindung herzustellen:



Auch Methylenchlorid oder Schwefeldioxyd lassen sich als Lösungsmittel verwenden, ihre anschliessende restlose Entfernung erfordert jedoch grössere Schwierigkeiten. Alle genannten Lösungsmittel sind in der Lage, die teilweise recht beträchtliche Reaktionswärme abzuleiten.

Die Additionsverbindungen sind ausserordentlich empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, da Wasser als stärkere Base das Mercaptan verdrängt und das Metallhalogenid hydrolysiert. In verschlossenen Gefässen aber lassen sie sich unter -40° wochenlang aufbewahren. Sie zeichnen sich durch einen üblen Geruch aus und zerfallen bei Zimmertemperatur an der Luft unter starker Rauchentwicklung mehr oder weniger schnell. Bis auf die hellgrünen Zinntetrachlorid-Additionsverbindungen des Thiophenols und des Thiokresols, sind alle übrigen weiss und gut kristallisierend. Alle Additionsverbindungen besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern ihr Schmelzbereich erstreckt sich über ein Gebiet von ca. 20° .

Die untersuchten Verbindungen besitzen bei 0° einen Zersetzungsdruck zwischen 10 (Äthylmercaptan-Addukt) und 250 (Thiokresol-Addukt) Torr, der auf Grund der folgenden Gleichgewichtsreaktion zustande kommt:



Die Chlorwasserstoff-Tension ist im Gegensatz zu der bei den Alkohol-Addukten (Lit. 2) der Komplexbildner gemessenen, relativ hoch (vermutlich wegen der Tendenz zur Ausbildung einer Schwefel-Metall-Bindung) und erschwert ausserordentlich die Chemie dieser Verbindungsklasse. Die Abspaltungsneigung ist so gross, dass selbst Verbindungen, deren Schwefelatom keinen Wasserstoff mehr besitzt, wie es bei den Addukten der Thioäther (Lit. 8) der Fall ist, einen gewissen Chlorwasserstoff-Druck aufweisen.

Dass bei den Mercaptan-Additionsverbindungen die Abspaltung des Chlorwasserstoffs tatsächlich im Sinne von Gleichung (4) verläuft, konnte am Beispiel der Thiokresol- und der Thiophenol-Zinntetrachlorid-Verbindung gezeigt werden. Hier gelang es, die nach Abspaltung des Chlorwasserstoffs entstehenden Zinn-dichlorid-dimercaptide, in Substanz darzustellen. Man erhitzt zu diesem Zweck das Addukt mehrere Stunden im Hochvakuum und verhindert die Einstellung des Gleichgewichts durch Ausfrieren des Chlorwasserstoffs in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage. In beiden Fällen wurde der Chlorwasserstoff quantitativ abgespalten. Aus der Temperaturabhängigkeit des HCl-Drucks kann mittels der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung die Bildungs- bzw. Zersetzungsenergie (Q) berechnet werden.

Um den nicht-salzartigen Charakter dieser Verbindungsklasse nachzuweisen, wurde die elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel bestimmt. Während alle echten Salze hohe Leitfähigkeiten (Λ) von $80\text{-}110 \cdot 10^{-3} [\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2]$ besitzen, deren Konzentrationsabhängigkeit dem Kohlrausch'schen Gesetz gehorcht, zeigen alle Addukte von Komplexbildnern an Sauerstoff-Verbindungen (Lit. 2) und an Thioäther (Lit. 8) eine wesentlich geringere Leitfähigkeit, die nicht mehr dem Kohlrausch'schen Gesetz folgt, so dass Dissoziationsgleichgewichte vorzuliegen scheinen.

Die Vermessung unserer Additionsverbindungen bei -30° ergab durchweg niedrigere Leitfähigkeiten, zwischen $4,5\text{-}8,2 \cdot 10^{-3}$ (s. Abb. 2), die sich noch unter denen der Sauerstoff-Verbindungen und Thioäther ($20\text{-}50 \cdot 10^{-3}$) anordnen. Danach kann es sich auch hier um keine salzartigen Verbindungen handeln.

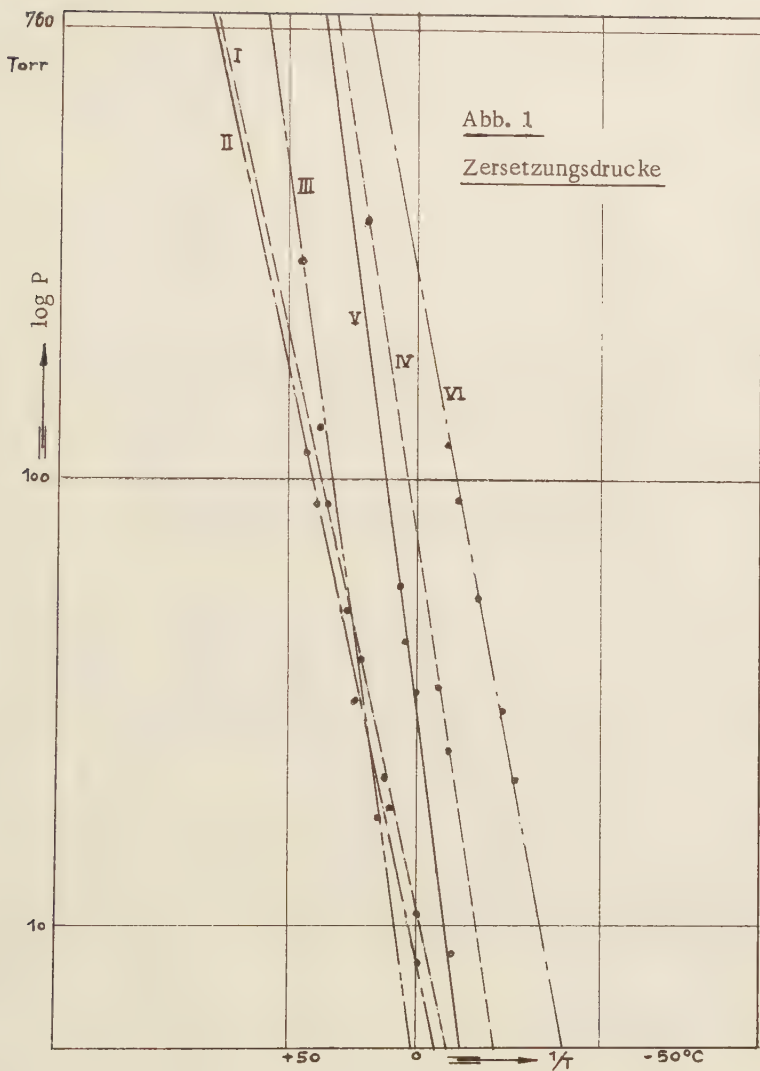
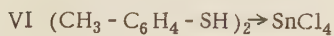
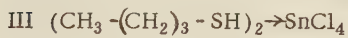
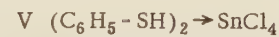
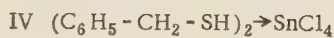
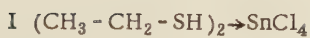
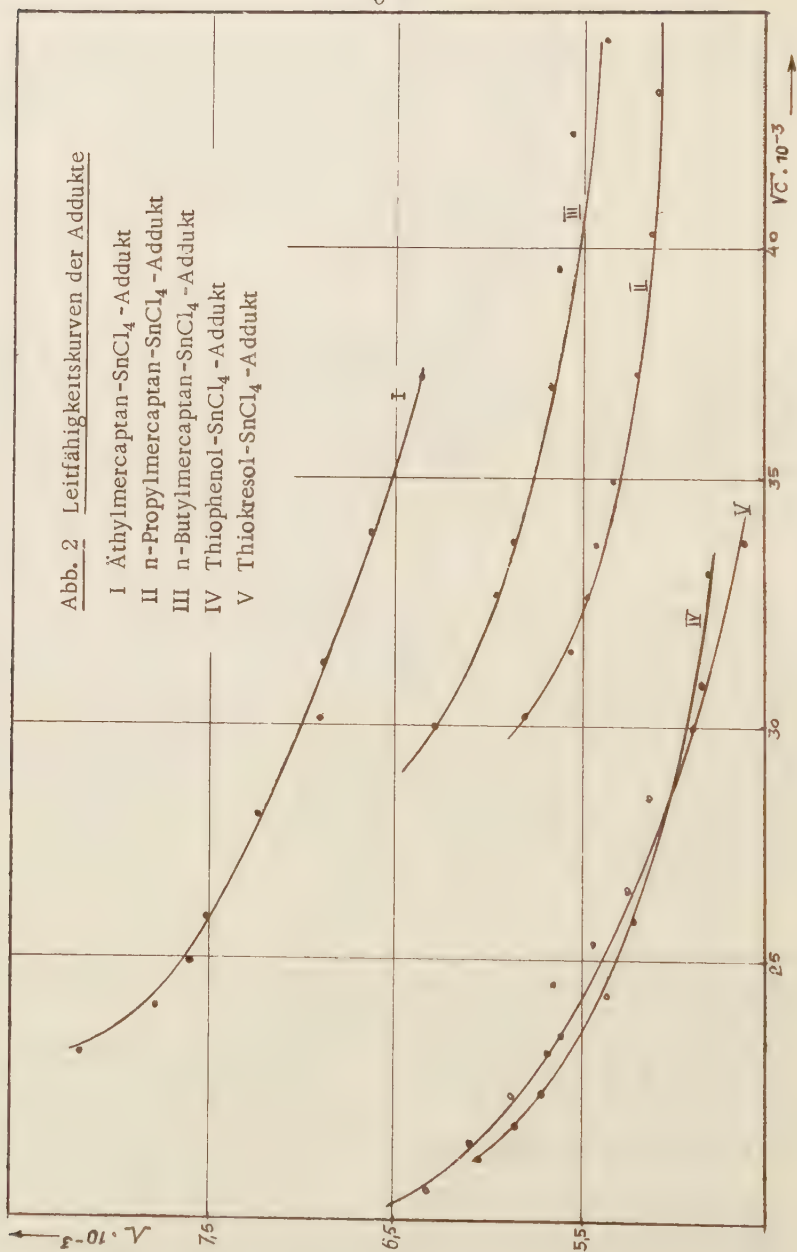


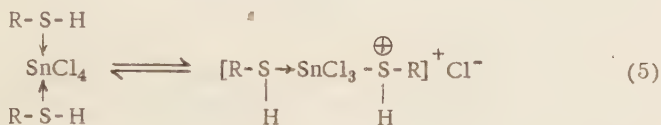
Abb. 1

Zersetzungsdrucke





Auffallend ist weiterhin, dass das Dissoziationsgleichgewicht (5) gegenüber den bisher fast ausschliesslich vermessenen Antimonpentachlorid-Addukten wesentlich ungünstiger liegt:



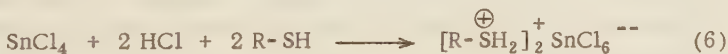
Dieser Leitfähigkeitsunterschied kann wahrscheinlich zum grossen Teil auf die Verwendung von Zinntetrachlorid als Komplexbildner zurückgeführt werden, denn auch in anderen Fällen bemerkt man eine Herabsetzung der Leitfähigkeit, wenn man vom Antimonpentachlorid zum Zinntetrachlorid übergeht ⁺⁾ .

III. Monoalkylsulfonium-hexachlorostannate

a) Darstellung

Schon die Monoalkyloxoniumsalze (Lit. 2) zeichnen sich durch eine wesentlich geringere Beständigkeit aus als die Dialkyloxoniumsalze. Das gleiche Phänomen zeigte sich auch in der Reihe der Sulfoniumsalze. Während man es bei den Dialkylsulfonium-hexachloroantimonaten (Lit. 8) noch mit einigermaßen stabilen Verbindungen zu tun hatte, stiess die Darstellung analysenreiner Monoalkylsulfonium-hexachlorostannate zunächst auf grosse Schwierigkeiten.

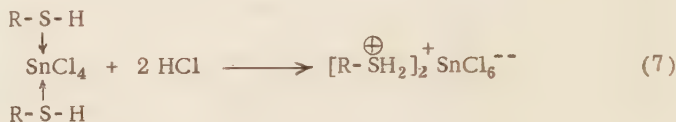
Von den beiden an Hand der Oxoniumsalze ausgearbeiteten Darstellungsweisen für derartige Verbindungen, hat sich vor allem der dem dort beschriebenen ersten Verfahren analoge Umsatz des Mercaptans mit Zinntetrachlorid und Chlorwasserstoff in inerten Lösungsmitteln bei -78° unter Ausschluss von Feuchtigkeit als brauchbar erwiesen:



Hierbei wird die Lösung des Zinntetrachlorids in Äthylchlorid mit Chlorwasserstoff gesättigt. Tropft man nun langsam das Mercaptan hinzu, so beginnt das Monoalkylsulfoniumsalz in dicken, weissen Flocken auszufallen. Diese Darstellungs-

⁺⁾ Beispielsweise konnte am Benzonitril dieser Einfluss des Metallhalogenids recht deutlich gezeigt werden: Verwendet man nämlich Antimonpentachlorid statt Zinntetrachlorid als Partner des Benzonitrils, so steigt die Äquivalentleitfähigkeit um rund 50 Λ -Einheiten an.

methode hat den Vorteil, dass die Umsetzung homogen verläuft. Die der zweiten Methode analoge Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Mercaptan-Zinntetrachlorid-Additionsverbindung ist ebenfalls gangbar:



Sie führt aber dem ersten Verfahren gegenüber nicht zu analysenreinen Substanzen. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, dass bei der Bildung dieser Salze aus den Addukten die sonst recht stabile Schwefel-Metall-Bindung gelöst werden muss.

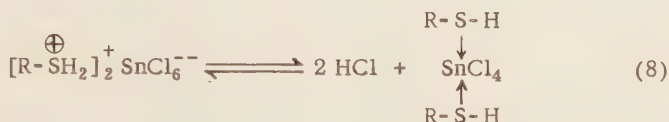
Während mit Hilfe dieser Verfahren die Hexachlorostannate des Äthyl-, n-Propyl- und t-Butylmercaptans dargestellt werden konnten, gelang dies nicht beim n-Butyl-, Benzyl-, Phenyl- und Tolylsulfoniumsalz. Bei diesen Verbindungen ist die Neigung zur Chlorwasserstoff-Abspaltung unter Rückbildung der Schwefel-Metall-Bindung schon so gross, dass man sie ohne HCl-Verlust auch von niedrigsiedenden Lösungsmitteln nicht mehr befreien kann. Bei jedem Versuch sie zu isolieren wurden nur stark rauchende Substanzen erhalten, die sich als die Additionsverbindungen der betreffenden Mercaptane erwiesen. Hier führte ein dritter Weg zum Ziel, nämlich die direkte Einwirkung von flüssigem Chlorwasserstoff auf das Addukt ohne Lösungsmittel bei -110° .

Bei den aromatischen Mercaptanen lässt sich die Salzbildung besonders gut verfolgen. Das hellgrüne Thiophenol-Zinntetrachlorid-Addukt z.B., nimmt mit Zunahme des aufkondensierten Chlorwasserstoffs eine immer hellere Farbe an, bis schliesslich das rein weisse Salz vorliegt. Die umgekehrte Farbänderung ist bei der Ermittlung der Zersetzungsdruckkurve zu beobachten, wenn in einem reversiblen Gleichgewicht (8) Chlorwasserstoff abgespalten wird. Wegen des hohen Zersetzungsdruckes ist bei den zuletzt genannten Salzen nur eine indirekte Identifizierung möglich.

b) Eigenschaften

Die zunächst untersuchten Sulfoniumsalze der aliphatischen Mercaptane sind weiss, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und rauchen wegen der Chlorwasserstoff-Abspaltung stark an der Luft. Wie die Zinntetrachlorid-Additionsverbindungen weisen auch sie einen Schmelzbereich auf. Die Beständigkeit nimmt mit zunehmender Grösse des Alkylrestes ab. Das t-Butylsulfonium-hexachlorostannat schmilzt bereits an der Luft. In fest verschliessbaren Gefässen sind die Monoalkylsulfoniumsalze bei tiefer Temperatur haltbar.

Ebenso wie bei den Zinntetrachlorid-Addukten der Mercaptane stellt sich auch bei den Sulfonium-hexachlorostannaten ein temperaturabhängiger, reproduzierbarer HCl-Zersetzungsdruck ein. Der Zerfall findet in Umkehrung der Bildungsreaktion statt:



Die hier untersuchten Verbindungen weisen bei 0° Zersetzungsdrucke zwischen 400 und 600 Torr auf. Bei den Salzen des Thiokresols, n-Butyl- und Benzylmercaptans liegen diese sogar zwischen 1000 und 2000 Torr. Aus der Neigung der experimentell ermittelten Dampfdruckkurven lassen sich die Q-Werte als ein Mass für die Beurteilung der Beständigkeit ermitteln.

Wie die auf Grund von Gleichung (8) eintretende Chlorwasserstoff-Abspaltung zeigt, erfolgt die Bildung des Sulfoniumsalzes aus den Mercaptan-Addukten reversibel und der die Salze stabilisierende Energieeffekt ist nicht von der absoluten Bildungsenergie des komplexen Anions abhängig, sondern allein von der Differenz der Bildungsenergien des Salzes einerseits und des Adduktes andererseits.

Wegen der beträchtlichen Halogenwasserstoff-Tension müssen sämtliche Arbeiten unter -70° ausgeführt werden. In manchen Fällen findet auch nach längerem Stehen ein Absetzen des Niederschlags nur unvollkommen statt, so dass der grösste Teil des Lösungsmittels nicht mittels der Tauchfritte, sondern im Hochvakuum abdestilliert werden muss, eine Operation, die bei den tiefen Temperaturen bis zu 20 Stunden dauern kann. Im Gegensatz zu den Dialkyloxonium-hexachlorostannaten (Lit. 7), die befähigt sind ein zweites Molekül Äther zu einem Ätherat anzulagern, konnte eine analoge zusätzliche Bindung eines Mercaptans, infolge der geringen Basizität des einsamen Elektronenpaares am Schwefelatom, bei den Monoalkylsulfoniumsalzen nicht beobachtet werden.

Zum weiteren Beweis für die Salzstruktur der von uns dargestellten Verbindungen führten wir die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd bei -30° durch. Obwohl bei den relativ stabileren Äthyl-, n-Propyl- und t-Butylsulfoniumsalzen eine Einwaage zur Leitfähigkeitsbestimmung noch ohne weiteres möglich war, ergab sich im Verlaufe der ein- bis zweistündigen Messung eine Veränderung der Leitfähigkeit, die in keinem Zusammenhang mit einer Konzentrationsänderung stehen konnte. Erst an Hand der Zersetzungsdrucke (s. Abb. 3) stellte sich heraus, dass schon bei -30° ein gewisser Zerfall des Salzes unter Chlorwasserstoff-Abspaltung stattfindet, der zu Unregelmässigkeiten in der

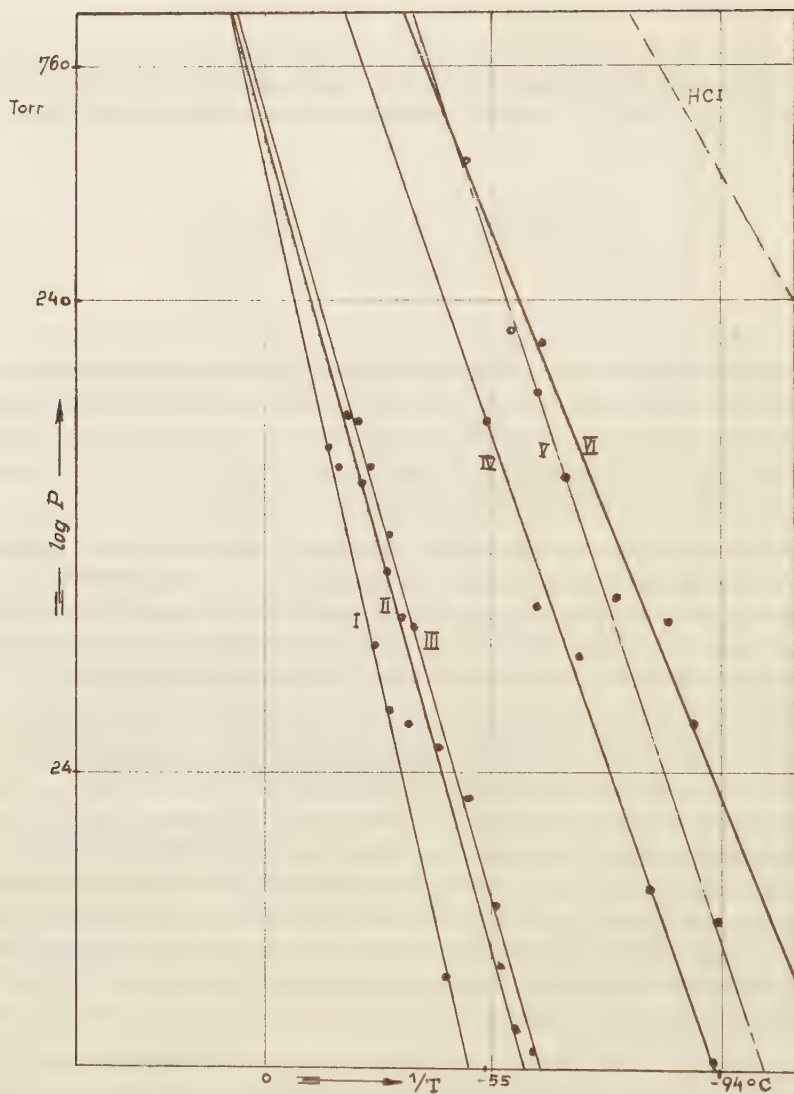


Abb. 3 Zersetzungsdrucke

- | | |
|--|---|
| I $[(CH_3)_3-C-\overset{\oplus}{S}-H_2]_2^+ SnCl_6^{--}$ | IV $[CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{S}H_2]_2^+ SnCl_6^{--}$ |
| II $[CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{S}-H_2]_2^+ SnCl_6^{--}$ | V $[CH_3-C_6H_4-\overset{\oplus}{S}H_2]_2^+ SnCl_6^{--}$ |
| III $[CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{S}-H_2]_2^+ SnCl_6^{--}$ | VI $[C_6H_5-CH_2-\overset{\oplus}{S}H_2]_2^+ SnCl_6^{--}$ |

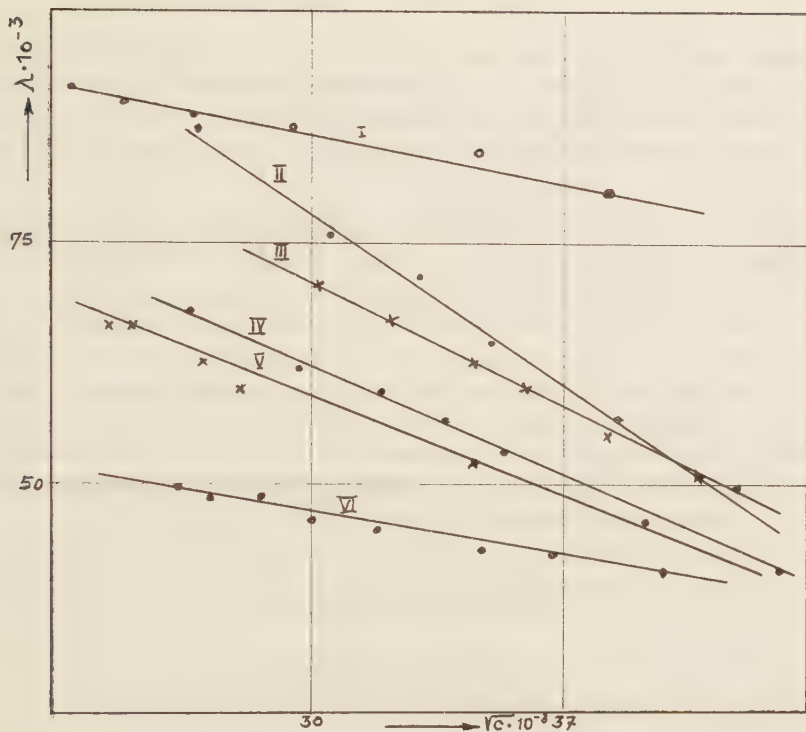
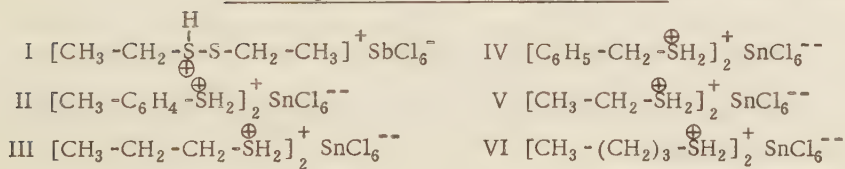


Abb. 4

Leitfähigkeitskurven der Sulfoniumsalze



Messung führt. Diese Schwierigkeit liess sich umgehen, indem bei allen Leitfähigkeitsbestimmungen von Monoalkylsulfoniumsalzen ein konstanter HCl-Strom durch die Lösung geleitet wurde. In diesem Fall muss natürlich der Wert der Eigenleitfähigkeit von Chlorwasserstoff in Schwefeldioxyd in Abzug gebracht werden.

Abbildung 4 zeigt, dass die den Monoalkylsulfoniumsalzen zugehörigen Leitfähigkeitswerte in jedem Fall bedeutend höher liegen, als die der entsprechenden Additionsverbindungen. Sie ordnen sich hier, der Debye-Hückel'schen Theorie für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte entsprechend, in einem $\Lambda\sqrt{c}$ -Diagramm auf geraden Linien an, so dass an ihrer Salznatur kein Zweifel mehr möglich ist. Ein Vergleich mit den verschiedenen hoch alkylierten Oxoniumsalzen (Lit. 2) und Nitriliumsalzen lässt aber erkennen, dass die Leitfähigkeit etwa zwei Drittel so gross wie bei diesen Verbindungen ist, ein Umstand, der vermutlich wieder auf den Ersatz des Hexachloroantimonat-Anions durch das Hexachlorostannat-Anion zurückzuführen ist ⁺⁾ .

IV. Über Disulfidiums Salze

a) Die Bildung von Disulfidium(1+) -Salzen bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Mercaptane

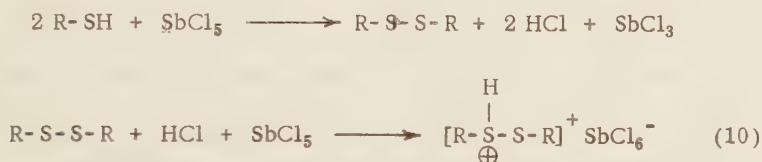
Für die Stabilität der nicht-tertiären Oxoniumsalze in Abhängigkeit von den in ihnen enthaltenen Anionen gab F. KLAGES (Lit. 2) eine Reihenfolge an, die das Antimonpentachlorid als den stabilsten Komplexbildner auswies. Die hieran anknüpfenden Versuche, Mercaptane zunächst mit Antimonpentachlorid umzusetzen, führten jedoch nicht zu den erwarteten Additionsverbindungen. Selbst bei -78° fand während des sehr langsamen Zutropfens von Antimonpentachlorid zu dem in Äthylchlorid (bzw. Methylenchlorid) gelösten Mercaptan eine Chlorwasserstoff-Entwicklung statt, und die ausgefallenen Niederschläge waren hellbraun bis orangefarben.

Es lag nahe, diese Erscheinung auf die leichte Oxydierbarkeit der Mercaptane zurückzuführen, denn schon milde Oxydationsmittel wirken dehydrierend auf diese ein und führen die Mercaptane in die Disulfide über:



⁺⁾ Auch hier ergaben Vergleichsmessungen an Nitriliumsalzen eine Herabsetzung der Äquivalentleitfähigkeit bei Austausch des Hexachloroantimonat-Anions gegen das Hexachlorostannat-Anion um ca 30 Λ -Einheiten.

Wir vermuteten daher, dass die erhaltenen Substanzen Disulfidiumsalsze waren. Um diesen Reaktionsmechanismus zu beweisen, wurde Antimonpentachlorid aufgelöst und tropfenweise mit dem Mercaptan versetzt, so dass ersteres immer im Überschuss vorhanden ist. Das zunächst entstehende Disulfid kann dann mit noch nicht verbrauchtem Antimonpentachlorid und freiwerdendem Chlorwasserstoff das Hexachloroantimonat des Disulfidium-Ions bilden, wie folgendes Formelschema zeigt:



Die Entstehung des Dialkyl-disulfidium(1+)-hexachloroantimonats lässt sich auch visuell sehr gut verfolgen. Schon die ersten Tropfen des Äthylmercaptans bewirken eine tiefrote Färbung der anfangs hellgelben Lösung von Antimonpentachlorid in Äthylchlorid, die in dem Masse aufzuhellen beginnt, wie Chlorwasserstoff frei wird. Ist alles Mercaptan zugetropft, so scheiden sich orangefarbene Kristalle ab.

Um die zunächst nur auf Grund der Analysenwerte angenommene Disulfidium-Salzstruktur exakt zu beweisen, wurde weiterhin versucht, das Diäthyl-disulfidium(1+)-hexachloroantimonat auch von dem entsprechenden Disulfid her im Sinne der folgenden Gleichung darzustellen:



Die nach den zwei verschiedenen Darstellungsweisen erhaltenen Diäthyl-disulfidium(1+)-hexachloroantimonate sind miteinander identisch, so dass an dem obigen Mechanismus kein Zweifel mehr möglich ist.

Zum Beweis ihrer Salzstruktur wurde die Leitfähigkeit der Disulfidiumsalsze in flüssigem Schwefeldioxyd gemessen. Wie für starke Elektrolyte zu erwarten war, liegen die Leitfähigkeitswerte in einem $\Lambda/\sqrt{C}$ -Diagramm auf einer Geraden und in einem Bereich, der mit denen der Hexachloroantimonate der Oxonium-salze vergleichbar ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass man nur dann bei der Einwirkung von Komplexbildnern auf Mercaptane mit einigermaßen stabilen Mercaptan-Addukten rechnen kann, wenn die Metallhalogenide keine ausgesprochenen Chlorierungsmittel sind.

b) Versuche zur Darstellung von Disulfidium(2+)-Salzen

Nachdem die Darstellung von Disulfidium(1+)-hexachloroantimonaten gelungen war, wurden Versuche angestellt mit dem Ziel, zu den entsprechenden Disulfidium(2+)-Salzen vorzudringen. Hier war in Anlehnung an die „adjacent charge rule“ zunächst zu erwarten, dass auch mesomeriefreie Molekeln mit gleichnamig geladenen Nachbaratomen energiereich und damit relativ instabil sind (Lit. 9). Dementsprechend gelang es F. KLAGES u. H. WOLF (Lit. 5) selbst bei dem stark basischen Stickstoff nur unter verhältnismässig grossen Schwierigkeiten das Hydrazinium(2+)-Salz herzustellen. Immerhin war die obige Regel damit durchbrochen, so dass nicht von vorneherein die Existenz eines Disulfidium(2+)-Salzes ausgeschlossen werden konnte. Alle Versuche schlugen jedoch fehl. Die an sich schon geringe Basizität des Schwefels reicht also nicht aus, um die Darstellung von Disulfidium(2+)-Salzen zu ermöglichen.

V. Vorversuche zur Darstellung eines nicht-substituierten Sulfoniumsalzes

Wie F. KLAGES (Lit. 2) u. Mitarbeiter zeigen konnten, erweist sich das vom Wasser als Base abgeleitete nicht-substituierte Oxonium-hexachloroantimonat als eine sehr stabile Verbindung. Ersetzt man in ihm ein Wasserstoffatom durch den Rest R, so erhält man dagegen instabile Substanzen. In der Hoffnung, dass die Verhältnisse in der Reihe der Sulfoniumsalze ähnlich liegen, also auch hier die vom Schwefelwasserstoff sich ableitenden SH_3^+ -Salze stabiler sind als die Monoalkylsulfoniumsalze, sollte versucht werden zum Abschluss ein nicht substituiertes Sulfoniumsalz der Zusammensetzung SH_3X darzustellen.

Wie schon die Versuche mit Mercaptanen zeigten, kam Antimonpentachlorid wegen der oxydierenden Wirkung des fünfwertigen Antimons nicht in Frage. Als Komplexbildner wurde Zinntetrachlorid gewählt. Hier lagen von W. BILTZ (Lit. 10) schon Versuchsergebnisse vor, und zwar erhielt er zwei Thiohydrate der Summenformel $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{S}$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{S}$, deren Existenz jedoch nur durch thermische Analyse nachgewiesen war und für deren Zusammensetzung von W. BILTZ keine sicheren Belege angegeben wurden. W. BILTZ benötigte zur Umsetzung bei -78° ohne Lösungsmittel mehrere Tage. Es wurden daraufhin Versuche angestellt, diese oder andere Additionsverbindungen in Äthylchlorid als Lösungsmittel herzustellen. Es gelang hier eine kristallisierte Verbindung zu erhalten, die sich jedoch nicht analysieren liess. Dagegen konnte ein Zersetzungsdruck gemessen werden, der bei 0° einen Wert von 210 Torr erreichte. Unter diesen Umständen wurde auf die Darstellung einer reinen Additionsverbindung verzichtet und versucht ein Sulfoniumsalz zu gewinnen, indem man Schwefelwasserstoff und Zinntetrachlorid in Äthylchlorid löst und in die Lösung bei -78° kräftig

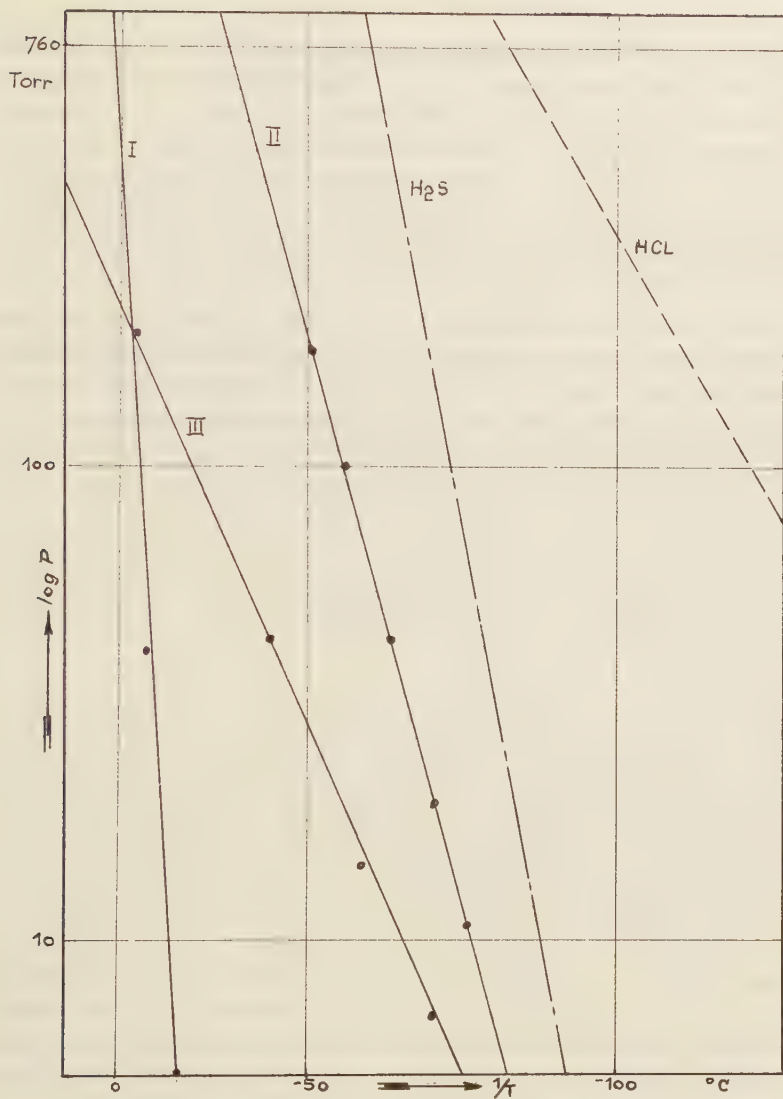
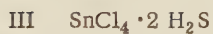
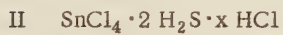
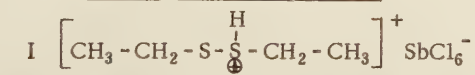


Abb. 5 Zersetzungsdrucke



Chlorwasserstoff einleitet. Nach einiger Zeit beginnen farblose Kristalle auszufallen, die sich am Hochvakuum gut vom Lösungsmittel befreien lassen. Diese Kristalle lassen sich ebenfalls nicht analysieren (bzw. zeigen nur angenäherte Analysenwerte). Die gemessene Zersetzungsdruckkurve (s. Abb. 5) zeigt einen wesentlich niedrigeren Verlauf, als die Dampfdruckkurve des Chlorwasserstoffs. Sie liegt einerseits unter den Dampfdruckwerten des Schwefelwasserstoffs, liegt aber andererseits auch höher, als die des verwendeten Lösungsmittels und lässt dadurch die Entstehung einer neuen Verbindung erkennen.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass noch eine Chlorwasserstoff-reichere Verbindung als die Additionsverbindung vorkommt, deren Existenzbereich ausserordentlich ungünstig liegt und die nur bei sehr tiefen Temperaturen untersucht werden kann. Vermutlich handelt es sich um das gesuchte Sulfoniumsalz. Die nähere Untersuchung bleibt einer späteren, gesonderten Arbeit vorbehalten.

Experimenteller Teil

ALLGEMEINE ARBEITSMETHODEN

a) Die Darstellung der Verbindungen

Bei allen Umsetzungen lagen die Mengen der verwendeten Reaktionsteilnehmer in der Grössenordnung zwischen 1/10 und 1/20 Mol. Wenn nicht ausdrücklich anders beschrieben, wurden die Metallhalogenide in ca 50 bis 70 ml Äthylchlorid gelöst. Bei -78° geht die Auflösung noch gut vonstatten. Die Lösung des Zinn-tetrachlorids ist hierbei farblos, die des Antimonpentachlorids gelb. Die schwefelhaltige Komponente wurde, mit Äthylchlorid verdünnt, langsam zugetropft. Über die verwendeten Mercaptane ist zu sagen, dass die aliphatischen Verbindungen auf dem Wege über die Isothiuroniumsalze (Lit. 11) dargestellt wurden. Für das t-Butylmercaptan gibt H. RHEINBOLDT (Lit. 12) eine Vorschrift an, die ein wasserfreies Arbeiten erlaubt. Durch jodometrische Bestimmung der Mercapto-Gruppe (Lit. 13) konnte die Reinheit der eingesetzten Mercaptane kontrolliert werden. Infolge der starken Hygroskopie aller untersuchten Verbindungen müssen sämtliche Arbeitsvorgänge in einer Stickstoff-Atmosphäre vorgenommen werden. Zweckmässig verwendet man den in die Lösung geleiteten Stickstoff zugleich als Sprudelrührer.

In fast allen Fällen erfolgte die Bildung einer kristallisierten Verbindung sofort, jedoch blieb der Kristallbrei zur vollständigen Abscheidung über Nacht in einem Kältebad stehen. Die Entfernung des Lösungsmittels erfolgte mittels kleiner Glasfritten. Eine Umkristallisation ist in den meisten Fällen nicht erforderlich, da unter Zuhilfenahme von Äthylchlorid als Waschflüssigkeit das überschüssige Metallhalogenid gelöst und analysenreine Substanzen erzielt werden. Von geringen Verlusten beim Waschen und Absaugen (es bleibt immer Substanz an der Nutsche haften, wenn diese nach dem Absaugen der Waschflüssigkeit herausgehoben wird) abgesehen, ist die Ausbeute als fast quantitativ zu bezeichnen. Da schon Spuren der Waschflüssigkeit die Messung des Zersetzungsdrucks beeinträchtigen können, ist eine sorgfältige Trocknung der Substanzen nötig. Zu diesem Zweck wurde die Substanzampulle ca 8 Stunden bei -60° bis -78° gegen eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen.

b) Die Ausführung der Analysen

Schwefel: Die Bestimmung des Schwefels als Bariumsulfat erwies sich insofern als schwierig, da einmal durch das zum Aufschluss der Substanz in der Wurtzschmitt-Bombe gebrauchte Natriumperoxyd bei der anschliessenden Neutralisation grosse Mengen Kochsalz gebildet werden, die das Löslichkeitsprodukt des Barium-

sulfats erheblich beeinträchtigen, zum anderen das entstehende Natriumsulfat in den Bariumsulfat-Niederschlag eingebaut werden kann. Auf der Suche nach einfacheren Methoden, konnte in der jodometrischen Bestimmung der Mercaptane (Lit. 13) ein eleganter Nachweis gefunden werden, der es erlaubt, den Schwefelgehalt der SH-Gruppe auch in den Sulfoniumsalzen und den Zinntetrachlorid-Addukten der Mercaptane zu analysieren:



Hierbei wird in folgender Weise vorgegangen: Ungefähr 100 mg des Addukts oder des Salzes werden in einem ca 5 cm langen Röhrchen von 1 cm Weite, das mit einer kleinen Schliffkappe verschlossen werden kann, eingewogen. Wegen des bei Zimmertemperatur beträchtlichen Zersetzungsdruckes müssen Kappe und Röhrchen durch eine Spiralfeder fest zusammengehalten werden. Man lässt nun das Wägeröhrchen unter Lupfen der Verschlusskappe vorsichtig in einen mit 50 bis 100 ml 95proz. Alkohol gefüllten Kolben gleiten. Unter eventuellem Erwärmen geht die Substanz in Lösung und kann direkt mit n/10 Jodlösung bis zur beginnenden Gelbfärbung titriert werden. Es ist auch möglich, überschüssige Jodlösung in Alkohol vorzulegen und mit Thiosulfat und Stärke zurückzutitrieren. Letztere Methode versagt allerdings in einigen Fällen.

Zinn: Zwei Analysen-Verfahren können angewendet werden. Einmal die gravimetrische Bestimmung als Zinndioxyd und zweitens die massanalytische Bestimmung des Sn^{++} mit eingestellter n/10 BrO_3^- -Lösung. Beim letzten Verfahren, dem wegen der rascheren Durchführbarkeit der Vorzug zu geben ist, schliesst man die Substanz zuerst in der Wurtzschmitt-Bombe auf, reduziert dann das vierwertige Zinn mit Ferrum reductum in salzsaurer Lösung und titriert unter Verwendung von Kaliumjodid und Stärke bis zur beginnenden Blaufärbung.

Chlor: Da Zinn die Bestimmung stört, muss es vorher entfernt werden. Am besten geht man so vor, dass nach üblichem Aufschluss in der Bombe bei pH 5, die Zinnsäure ausgefällt und nach Aufkochen mit Filterschnitzel quantitativ durch ein Faltenfilter abgetrennt wird. Anschliessend erfolgt Titration mit AgNO_3 nach Volhard.

c) Die Bestimmung der Zersetzungsdrucke

Ungefähr 10-15 g Substanz werden in einer ca 200-400 ml grossen Ampulle an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Die Falle muss dabei bis zum Schliff in ein Kühlbad eingetaucht sein. Zur Einstellung des Zersetzungsdrucks bei einer bestimmten Temperatur sind im allgemeinen 2-3 Stunden notwendig. Die Zeitdauer kann in Ausnahmefällen jedoch wesentlich überschritten werden.

Sobald der erste reproduzierbare Zersetzungsdruck sich einstellt, werden Druck und Temperatur aufgezeichnet. Dann wird die Temperatur um etwa 5° - 10° erhöht und der entsprechende Gleichgewichtsdruck abgelesen. Zur Kontrolle der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels erfolgte nach jeder dritten Messung erneutes Absaugen des abgespaltenen Halogenwasserstoffs und ein Wiedereinstellen des zuletzt gemessenen Dampfdrucks. Nur so ist die Erstellung einer fehlerlosen Dampfdruckkurve zulässig. Die Werte für die Wärmetönung (Q) wurden aus den Zersetzungsdruckkurven graphisch bestimmt. Sie stellen ein Mass für die Dissoziations- bzw. Bildungsenergie dar.

d) Leitfähigkeitsmessung

Sämtliche Leitfähigkeitsmessungen wurden in flüssigem Schwefeldioxyd als Dielektrikum bei -30° durchgeführt. Als Messapparatur diente ein Leitfähigkeitsmesser Type LBR der Wissenschaftlich-Techn. Werkstätten Wessobrunn und eine ebenfalls dort angefertigte platinierte Platinelektrode. Während der Messung wurde in das Leitfähigkeitsgefäß Stickstoff eingeleitet. Vor jeder Messreihe bestimmt man zunächst die Eigenleitfähigkeit des kondensierten Schwefeldioxyds und zieht diesen Wert von der Leitfähigkeit der Lösung ab. Die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Schwefeldioxyds lag bei -30° zwischen $0.8 \cdot 10^{-6}$ und $1.9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Die in einem verschlossenen Röhrchen eingewogene Substanz (zwischen 10 und 30 mg) wird in das Messgefäß hineingegeben und anschliessend Schwefeldioxyd aufkondensiert. Die jeweiligen Verdünnungsstufen konnten durch erneutes Aufkondensieren von SO_2 erreicht werden. Mit einer eingewogenen Substanzmenge waren so bis zu zehn verschiedene Messungen durchführbar. Die Graduierung des Messgefäßes liess eine Ablesegenauigkeit von 0.5 cm^3 zu. Die Weite des Messgefäßes kann wegen der einzuführenden Elektrode nicht beliebig klein gewählt werden. Die Kondensation des Schwefeldioxyds erfolgte langsam, nachdem durch zwei vorgeschaltete Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure eine genügende Trocknung erzielt wurde.

Die Buchstaben in den Leitfähigkeitstabellen bedeuten:

c = Konzentration in Mol/Liter

R = Widerstand der Lösung in Ohm

L = spezifische Leitfähigkeit der Lösung in k/Ohm

k = Zellkonstante (0.63)

Λ = Äquivalentleitfähigkeit, L/c in $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

ZINNTETRACHLORID-ADDITIONSVERBINDUNGEN

1. Äthylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt

13.05 g = 5.85 ml (50 mMol) SnCl_4 werden in 60 ml Äthylchlorid gelöst und nach Vorschrift a) mit 6.2 g = 7.54 ml (100 mMol) Äthylmercaptan umgesetzt. Die Abscheidung des weissen Addukts beginnt bereits nach den ersten zugesetzten Tropfen von Mercaptan. Die Substanz wurde 9 Stunden bei -68° am Hochvakuum getrocknet. Sie raucht an der Luft und ist hygroskopisch.

Ausbeute: 15 g = 78% d.Th.

Smp. (im zugeschmolzenen Röhrchen): 65° unter Zersetzung, nach Sinterung ab 30° .

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (384.78)	Ber.:	Sn	30.85	Cl	36.86	S	16.16
	Gef.:	Sn	30.35	Cl	37.05	S	16.05

Zersetzungsdrucke:

Temp. ($^\circ\text{C}$):	-21	0	+10	+20	+25	+31.5
Torr :	2	9.5	16.5	34	45	74

$Q = 10.17 \text{ kcal/Mol}$

Leitfähigkeitswerte bei -30° :

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
37.1	73000	0.863	6.30
33.8	83500	0.755	6.59
31.0	95000	0.663	6.87
29.8	103000	0.613	6.89
27.7	113000	0.558	7.25
26.5	122000	0.517	7.33
25.6	128000	0.493	7.52
24.6	137000	0.460	7.63
23.7	144000	0.438	7.81
22.8	147000	0.428	8.22

2. n-Propylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt

Zu einer Lösung von 6.513 g = 2.918 ml (25 mMol) SnCl_4 werden 3.81 g (50 mMol) n-Propylmercaptan zuge tropft. Nach einer Stunde beginnt die Abschei-

dung feiner, farbloser Kristalle, die 11 Stunden am Hochvakuum getrocknet wurden. Die Substanz raucht an der Luft.

Ausbeute: 8.8 g = 85% d.Th.

Smp. (i. zugeschmolz. Rohr): 66° unter Zersetzung (ab 50° sintert die Substanz).

$C_6H_{16}Cl_4S_2Sn$ (412.84)	Ber.:	Sn	28.75	Cl	34.36	S	15.53
	Gef.:	Sn	28.30	Cl	34.60	S	15.10

Zersetzungsdrucke:

Temp. (°C):	-10	0	+15	+38	+43	Q = 10.57 kcal
Torr :	3.5	7.5	16	74	97	

Leitfähigkeitswerte bei -30°:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
45.5	61500	1.025	4.98
43.1	67000	0.943	5.08
39.9	77000	0.819	5.13
37.0	89000	0.710	5.18
34.8	98000	0.645	5.33
33.4	104500	0.604	5.42
32.4	111000	0.569	5.45
31.1	118000	0.534	5.53
29.7	123000	0.512	5.81

3. n-Butylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt

In eine Lösung von 6.513 g = 2.918 ml (25 mMol) $SnCl_4$ in 50 ml Äthylchlorid werden 4.509 g (50 mMol) n-Butylmercaptan langsam eingetropft. Nach wenigen Minuten wird die Lösung trüb, und es scheiden sich farblose Kristalle ab. Das Addukt wurde 7.5 Stunden lang bei -65° am Hochvakuum getrocknet, es ist hygroskopisch und raucht an der Luft.

Ausbeute: 9.5 g = 86% d.Th.

Smp.: (i. zugeschm. Rohr) 43°, nach Sinterung bei Zimmertemperatur.

$C_8H_{20}Cl_4S_2Sn$ (440.89)	Ber.:	Sn	26.92	Cl	32.17	S	14.55
	Gef.:	Sn	27.26	Cl	32.54	S	13.92

Zersetzungsdrucke:

Temp. (°C):	0	+10	+23	+37	+43	Q = 16.44 kcal
Torr :	4	19	28.5	110	244	

Leitfähigkeitswerte bei -30°:

$\sqrt{C} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
44.2	61000	1.033	5.29
42.2	64000	0.985	5.53
39.3	72000	0.875	5.67
36.4	84500	0.745	5.64
33.5	96000	0.656	5.83
32.4	101000	0.615	5.96
29.6	114000	0.552	6.28

4. t-Butylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt

Man löst 6.513 g = 2.918 ml (25 mMol) SnCl_4 in 35 ml Äthylchlorid und tropft bei -78° 4.5 g (50 mMol) t-Butylmercaptan in die Lösung. Nach wenigen Tropfen fällt ein dicker, weisser Niederschlag aus. Das Addukt brauchte bei -70° sieben Stunden zum Trocknen. Es schmilzt sofort bei Zimmertemperatur unter starker Rauchentwicklung.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{S}_2\text{Sn}$ (440.89)	Ber.:	Sn	26.92	Cl	32.17
	Gef.:	Sn	26.50	Cl	32.02

Zersetzungsdrucke:

Temp. (°C):	-41	-25	-19	Q = 17.0 kcal/Mol
Torr :	2	15	53	

5. Benzylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt

Bei -75° tropft man nach Vorschrift a) zu einer Lösung von 2.918 ml (25 mMol) SnCl_4 in 60 ml Äthylchlorid 6.21 g (50 mMol) Benzylmercaptan. Die Lösung ist am Ende des Zutropfens noch klar. Wenige Minuten später beginnt ein weisser Niederschlag auszufallen, der nach dem Absaugen und Waschen acht Stunden bei -60° getrocknet wird.

Smp. (im zugeschm. Rohr): Die Substanz beginnt bei 50° zu sintern und schmilzt bei 56°.

$C_{14}H_{16}Cl_4S_2Sn$ (508.92)	Ber.:	Sn	23.32	Cl	27.87
	Gef.:	Sn	23.42	Cl	27.40

Zersetzungsdrucke:

Temp. (°C):	-10	-7.5	+15	
Torr :	22	30	297	Q = 14.8 kcal

6. Thiophenol-Zinntetrachlorid-Addukt

5.51 g (50 mMol) Thiophenol werden in eine Lösung von 6.513 g = 2.918 ml (25 mMol) $SnCl_4$ in 45 ml Äthylchlorid bei -78° getropft. Bei den ersten Tropfen färbt die Lösung sich grün, dann fällt ein dicker, hellgrüner Niederschlag aus. Es wurde 9.5 Stunden bei -65° am Hochvakuum getrocknet. Die Substanz sintert bei 18° und ist bei 26° vollkommen geschmolzen.

Ausbeute: 9 g = 75% d.Th.

$C_{12}H_{12}Cl_4S_2Sn$ (480.86)	Ber.:	Sn	24.68	Cl	29.49	S	13.33
	Gef.:	Sn	24.20	Cl	29.41	S	12.89

Zersetzungsdrucke:

Temp. (°C):	-10	0	+3.5	+6	
Torr :	8	29	37	50	Q = 18.38 kcal

Die Leitfähigkeitsmessung bei -30° ergab folgende Werte:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
32.7	122000	0.515	4.80
29.4	149000	0.423	4.90
25.9	178000	0.353	5.27
24.8	186000	0.338	5.49
23.7	208000	0.303	5.41
22.9	213000	0.296	5.64
21.7	233000	0.271	5.77
21.0	242000	0.260	5.91
20.3	251000	0.252	6.12

7. Thiokresol-Zinntetrachlorid-Addukt

Zu einer Suspension von 6.2 g (50 mMol) Thiokresol in 60 ml Äthylchlorid werden bei -60° 6.513 g = 2.918 ml (25 mMol) $SnCl_4$ langsam zugetropft.

Sofort bildet sich ein dicker, eigelber Niederschlag, der sich nach zwölf-stündigem Stehen gut absetzt. 9.5 Stunden Trocknen am Hochvakuum bei -60° befreit vom restlichen Lösungsmittel. Die Substanz raucht an der Luft.

Ausbeute: 10.85 g = 86% d.Th.

Smp. (im zugeschm. Rohr): 0°

$C_{14}H_{16}Cl_4S_2Sn$ (508.92)	Ber.:	Sn	23.32	Cl	27.87	S	12.60
	Gef.:	Sn	23.62	Cl	28.35	S	12.25

Zersetzungsdrucke:

Temp. ($^{\circ}C$):	-28	-26	-19	-14.5	-10
Torr :	19	27	48	76	101

$Q = 11.98 \text{ kcal/Mol}$

Leitfähigkeitsmessung bei -30° :

$\sqrt{C} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
33.4	123100	0.512	4.60
30.4	143000	0.451	4.88
28.0	156000	0.404	5.15
25.3	187000	0.337	5.27
24.0	190000	0.332	5.74
22.5	219000	0.288	5.71
21.6	228000	0.277	5.93
20.6	242000	0.261	6.15
19.7	255000	0.247	6.37

ZINN-DICHLORID-DIMERCAPTIDE

8. Zinn-dichlorid-diphenylmercaptid

9 g des nach Vorschrift 6 erhaltenen Thiophenol-Zinntetrachlorid-Addukts wurden 14 Stunden in einer Falle an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen und der abgespaltene Halogenwasserstoff in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert. Die Temperatur wurde hierbei langsam auf $+20^{\circ}$ erhöht. Da noch nicht die stöchiometrisch erforderliche Menge Chlorwasserstoff entfernt war, wurde nach Umrühren der zur Hälfte geschmolzenen Substanz ein zweites Mal Chlorwasserstoff 14 Stunden lang bei $+50^{\circ}$ abgezogen. Die nunmehr zurück-

bleibende Zinndichloridverbindung war trocken und von hellgelber Farbe.

Schmelzverhalten (im zugeschm. Rohr): Sintert ab 85°.

Schmelzbeginn ab 185°.

$C_{12}H_{10}Cl_2S_2Sn$	(407.93)	Ber.:	Sn	29.10	Cl	17.39
		Gef.:	Sn	29.33	Cl	17.90

9. Zinn-dichlorid-ditolylmercaptid

Etwa 3 g des Thiokresol-Zinntetrachlorid-Adduktes werden drei Stunden lang bei 0° (entsprechend einem Zersetzungsdruck von 250 Torr) an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen, und der Chlorwasserstoff, wie in Vorschrift 8 beschrieben, abgespalten. Es hinterbleibt eine hellgelbe Verbindung, die nicht mehr an der Luft raucht.

Smp. (im zugeschm. Rohr): 80°. Sinterung ab 68°.

$C_{14}H_{14}Cl_2S_2Sn$	(435.97)	Ber.:	Sn	27.23	Cl	16.27
		Gef.:	Sn	26.90	Cl	16.65

MONOALKYLSULFONIUM-HEXACHLOROSTANNATE

10. Äthylsulfonium-hexachlorostannat

In 80 ml Äthylchlorid löst man 8,5 g = 3,9 ml (33 mMol) $SnCl_4$ und leitet bei -78° vierzig Minuten lang kräftig Chlorwasserstoff ein. Trotz Trocknung des HCl-Stroms mittels zweier Waschflaschen mit $K_2H_2SO_4$ trübte die Lösung sich etwas. Dann werden 4,1 g = 5,1 ml (67 mMol) Äthylmercaptan langsam eingetropft. Ein sehr voluminöser Niederschlag fällt aus, der sich nur schlecht absetzt. Es war nicht möglich, das Lösungsmittel mit der Tauchfritte restlos abzusaugen. Erst durch 20stündiges Trocknen am Hochvakuum bei -78° konnte es entfernt werden. Das Salz ist weiss und raucht stark an der Luft. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Smp. (im zugeschm. Rohr): 66°

$C_4H_{14}Cl_6S_2Sn$	(457.71)	Ber.:	Sn	25.93	Cl	46.48	S	14.01
		Gef.:	Sn	26.15	Cl	45.78	S	13.89

Zersetzungsdrucke:

Temp. (°C):	-72.5	-68	-61.5	-59	-50.5
Torr :	2	4.5	7	9.5	21.5
	-45	-37.5	-35	-27.5	-22
	28	52.5	64	100.5	142

$$Q = 8.03 \text{ kcal/Mol}$$

Zur Leitfähigkeitsbestimmung wird eine gewogene Menge Äthylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt bei -30° in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst, und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Auch während der Messung und während des Aufkondensierens von weiterem Schwefeldioxyd, wird ein andauernder Chlorwasserstoff-Strom durch die Lösung geleitet. Bei allen vermessenen Hexachlorostannaten ist der Wert für die Eigenleitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Schwefeldioxyd ($L = 2.35 \cdot 10^{-5}$) in Abzug gebracht worden:

$\sqrt{C} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
34.7	7400	6.19	51.3
28.1	8950	4.68	59.3
26.9	9200	4.49	62.0
25.1	9700	4.17	66.2
24.5	9950	3.98	66.2
23.6	10200	3.82	68.8

11. n-Propylsulfonium-hexachlorostannat

6.513 g = 2.918 ml (25 mMol) SnCl_4 werden in 50 ml Äthylchlorid gelöst und 30 Minuten lang Chlorwasserstoff bei -78° in die Lösung geleitet. Dann tropft man 3.81 g (50 mMol) n-Propylmercaptan ein. Sofort bildet sich ein Niederschlag. Anschliessend wird noch einmal 45 Minuten lang HCl eingeleitet. Der Niederschlag setzt sich bald ab, und das Lösungsmittel lässt sich leicht absaugen. Die Substanz wird acht Stunden bei -78° am Hochvakuum getrocknet, sie ist weiss und raucht an der Luft.

Smp. (im zugeschm. Rohr): Sintert bei 53° und ist bei 67° geschmolzen.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{S}_2\text{Sn}$ (485.77)	Ber.:	Sn	24.43	Cl	43.79	S	13.20
	Gef.:	Sn	23.90	Cl	43.20	S	12.83

Zersetzungsdrucke:

Temp. ($^{\circ}\text{C}$):	-64	-57	-40	-35	-30	-25
Torr :	6	12.8	50	77	109	140

$$Q = 7.78 \text{ kcal/Mol}$$

Leitfähigkeitsmessung: (vgl. auch Vorschrift 10)

$\sqrt{C} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
43.90	5600	8.95	46.5
40.85	5900	8.38	50.2
38.40	6100	8.02	54.3
36.05	6300	7.70	59.3
34.60	6500	7.40	62.0
32.30	6750	7.00	67.0
30.30	7200	6.43	70.5

12. t-Butylsulfonium-hexachlorostannat

In eine Lösung von 3.466 g (13 mmol) SnCl_4 in 50 ml Äthylchlorid wird 40 Minuten lang ein HCl -Strom geleitet. Bei -78° werden dann 2.37 g (26 mmol) t-Butylmercaptan zugetropft. Sogleich fällt ein weisser Niederschlag aus. Anschliessend wird wieder 40 Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet. Es wurde neun Stunden bei -78° am Hochvakuum getrocknet. Die Substanz schmilzt bei Zimmertemperatur unter starker Rauchentwicklung.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{Cl}_6\text{S}_2\text{Sn}$ (513.81)	Ber.:	Sn	23.10	Cl	41.40
	Gef.:	Sn	22.75	Cl	40.80

Zersetzungsdrucke:

Temp. ($^\circ\text{C}$):	-52	-47	-38	-34	-29	-18.5	-17.5
Torr :	5.5	9	31	33.5	46.5	121	123

$$Q = 9.89 \text{ kcal/Mol}$$

13. n-Butylsulfonium-hexachlorostannat

Eine Falle mit 4 g des nach Vorschrift 3 erhaltenen n-Butylmercaptan-Zinn-tetrachlorid-Addukts befindet sich in einem Dewar-Gefäss, das eine Mischung aus Tri und Methylenchlorid enthält, die mittels flüssiger Luft auf -110° herab gekühlt wurde. Es wird solange auf das Addukt sorgfältig getrockneter Chlorwasserstoff kondensiert, bis dieser im Überschuss vorhanden ist und man die breiige Substanz mit einem Glasstab gut umrühren kann. Eine Stickstoff-Atmosphäre verhindert dabei das Eintreten der Luftfeuchtigkeit. Nach dem Aufkondensieren des Chlorwasserstoffs steigt die Kühlbadtemperatur an, so dass ein zweites Kühlbad mit -105° bereitstehen muss. Die Falle wird jetzt an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen und der überschüssige Halogenwasserstoff abgezogen. An Hand

einer aufzunehmenden Dampfdruckkurve kann gut verfolgt werden, wann aller Chlorwasserstoff abdestilliert ist. Bei vorliegender Messung konnte nach 2 Stunden und einer Temperatur von -105° kein Druck mehr gemessen werden, ein Zeichen, dass kein freier Chlorwasserstoff (der bei -105° einen Dampfdruck von 210 Torr hätte) mehr vorhanden war (s. Abb. 3). Man erhöht nun langsam die Temperatur, bis das vorliegende Salz einen Zersetzungsdruck von ca 5 Torr zeigt und beginnt mit der Messung von dessen Temperaturabhängigkeit.

Zersetzungsdrucke:

Temp. ($^{\circ}\text{C}$):	-99.5	-93	-83	-73	-65	-55
Torr :	3	6	14	43	55	134

$$Q = 6.50 \text{ kcal/Mol}$$

Leitfähigkeitsmessung bei -30° : (vgl. Vorschrift 10)

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
39.9	7300	8.63	39.5
36.8	7900	7.98	41.8
34.7	8500	7.41	42.0
31.7	9250	6.80	44.2
29.7	9900	6.37	45.5
28.6	10000	6.30	48.5
27.2	10700	5.89	47.8
26.3	11000	5.73	49.0

14. Benzylsulfonium-hexachlorostannat

Das nach Vorschrift 5 erhaltene Benzylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt wurde wie in Vorschrift 13 beschrieben mit flüssigem Chlorwasserstoff umgesetzt und aufgearbeitet.

Zersetzungsdrucke:

Temp. ($^{\circ}\text{C}$):	-90	-86.5	-66	-50	$Q = 5.61 \text{ kcal}$
Torr :	31	51	200	480	

Leitfähigkeitsmessung bei -30°: (vgl. Vorschrift 10)

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
43.4	6400	7.50	39.5
39.4	6750	7.00	45.1
35.4	7100	6.53	52.3
33.8	7200	6.40	56.0
31.9	7580	5.96	58.5
29.6	8200	5.34	61.2
26.6	8850	4.78	67.5

15. Phenylsulfonium-hexachlorostannat

a) Sättigt man eine Suspension des nach Vorschrift 6 erhaltenen Thiophenol-Zinntetrachlorid-Addukts in Äthylchlorid mit Chlorwasserstoff, dann wird der anfangs hellgrüne Niederschlag nach anschliessendem 15stündigem Stehen bei -75° farblos. Hieran kann erkannt werden, dass das entsprechende Hexachlorostannat vorliegt. Das Lösungsmittel liess sich wegen der grossen HCl-Tension nur teilweise durch eine Tauchfritte entfernen. In dem Augenblick, in dem man versucht die Substanz mit Äthylchlorid auszuwaschen, nimmt der Niederschlag wieder die grüne Farbe an und Chlorwasserstoff wird abgegeben.

b) Auf das gleiche Addukt wird nach Vorschrift 13 Chlorwasserstoff kondensiert. Die zunächst hellgrüne Substanz wird hierbei farblos. Den überschüssigen Halogenwasserstoff verdunstet man bei -103° am Hochvakuum. Die Verbindung hatte bei -80° einen Zersetzungsdruck von 132 Torr.

16. Tolylsulfonium-hexachlorostannat

Nach Vorschrift 13 kondensiert man bei -110° auf ca 7 g Thiokresol-Zinntetrachlorid-Addukt 30 Minuten lang Chlorwasserstoff. Die eigelbe Farbe des Addukts geht in eine hellgelbe über. Zum Abdunsten des überschüssigen Halogenwasserstoffs wurden 2.5 Stunden benötigt. Die Temperatur stieg in dieser Zeit auf -104°. Bei dem Versuch, nach sehr rascher Entnahme einer Substanzprobe mittels eines Spatels und Einfüllen in einen Cellophanbeutel, der bis zu einem gewissen Grad den abgespaltenen Chlorwasserstoff aufzunehmen vermag, eine Analyse durchzuführen, wurden 94% des theoretischen Chlorgehalts gefunden.

Zersetzungsdrucke:

Temp. (°C):	-93	-78.5	-70	-65	-60	Q = 6.81 kcal
Torr :	12	58	104	153	212	

Leitfähigkeitsmessung bei -30°:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
42.0	5800	8.55	48.6
38.6	5900	8.33	55.9
35.0	6200	7.81	63.8
33.1	6200	7.81	71.3
30.5	6750	6.98	75.1
27.1	7200	6.40	87.2

DISULFIDIUM-HEXACHLOROANTIMONATE

17. Diäthyl-disulfidium(1+)-hexachloroantimonat

a) Vom Mercaptan ausgehend:

7 ml Antimonpentachlorid (54 mMol) werden bei -70° in 70 ml Äthylchlorid gelöst. Beim Zutropfen von 3.1 g (50 mMol) Äthylmercaptan nimmt die Lösung eine tomatenrote Farbe an. Nach einigen Stunden sammelte sich ein gelber Niederschlag am Boden. Das Salz wurde mit Äthylchlorid gewaschen und 4 Stunden bei -60° am Hochvakuum getrocknet.

Smp. (im zugeschm. Rohr): Beginnt bei +26° zu sintern und zersetzt sich bei 34°.

$C_4H_{11}Cl_6S_2Sb$ (457.75)	Ber.:	Sb	26.60	Cl	46.47
	Gef.:	Sb	26.57	Cl	46.34

Leitfähigkeitsmessung bei -30°:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
36.1	5950	10.60	81.5
33.5	6600	9.56	85.4
29.5	8300	7.60	87.3
27.4	9450	6.65	88.4
26.0	10400	6.06	89.6
24.9	11180	5.63	91.0
22.2	14000	4.50	91.8

b) Vom Disulfid ausgehend:

Zu einer Lösung von 8 ml (62 mMol) Antimonpentachlorid in 60 ml Äthylchlorid werden langsam 3.04 g (25 mMol) Diäthyldisulfid zugetropft. Anschliessend wird in die tiefrote Lösung noch 20 Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet. Wenige Zeit später sammelt sich am Boden ein gelber Niederschlag, der sich nach einigen Stunden gut absetzt. Nach dem Waschen wird acht Stunden am Hochvakuum getrocknet.

Smp. (im zugeschm. Rohr): Die eigelbe Substanz sintert bei +27° und zersetzt sich bei 36°.

$C_4H_{11}Cl_5S_2Sb$ (457.75)	Ber.:	Sb	26.60	Cl	46.47
	Gef.:	Sb	26.32	Cl	46.43

Zersetzungsdrucke:

Temp. (°C):	-20	-18.5	-8	-6	Q = 39.39 kcal
Torr :	3	5	45	183	

18. n-Dipropyl-disulfidium(1+)-hexachloroantimonat

2.64 g (34.6 mMol) n-Propylmercaptan wurden zu einer Lösung von 60 ml Äthylchlorid und 13.35 g = 4.45 ml (34.6 mMol) Antimonpentachlorid bei -75° zugetropft. Die Lösung färbte sich sogleich tomatenrot. Nach 12 Stunden kristallisierte ein orangefarbiger Niederschlag aus, der einmal mit Äthylchlorid gewaschen wurde. An der Luft geht die Farbe in gelb über, und die Substanz schmilzt langsam.

$C_6H_{15}Cl_6S_2Sb$ (485.80)	Ber.:	Sb	25.07	Cl	43.79
	Gef.:	Sb	24.62	Cl	43.68

19. Versuch zur Bildung eines Schwefelwasserstoff-Zinntetrachlorid-Addukts

Bei -78° wurden 5.8 ml (50 mMol) Zinntetrachlorid in 20 ml Äthylchlorid gelöst und 3.41 g = 2.2 ml (100 mMol) sorgfältig getrockneter, flüssiger Schwefelwasserstoff zugetropft. Es fiel sofort ein dicker, weisser Niederschlag aus, der nach dem Absaugen mittels einer Tauchfritte 7.5 Stunden bei -78° am Hochvakuum getrocknet wurde. Die Substanz zeigte folgenden Zersetzungsdruck:

Temp. (°C):	-78	-72	-60	-38	Q = 5.18 kcal
Torr :	5	7	12.5	48	

20. Versuch zur Darstellung eines nicht-substituierten Sulfoniumsalzes

In eine Lösung von 5.8 ml (50 mMol) SnCl_4 und 2.2 ml (100 mMol) flüssigem Schwefelwasserstoff in 60 ml Äthylchlorid wurde bei -78° eine Stunde kräftig Chlorwasserstoff eingeleitet. Ein weisser Niederschlag fiel aus, der sich gut absetzte und 10 Stunden bei -78° getrocknet wurde. Die äusserst unbeständige Substanz kann bei sehr raschem Arbeiten in der Wurtzschmitt-Bombe aufgeschlossen werden. Da die Probe bei einer Berührung mit Na_2O_2 sofort zündet, empfiehlt es sich, auf das Peroxyd eine $\frac{1}{2}$ cm dicke Schicht von Na_2CO_3 zu legen, das Ganze mit wenigen Tropfen Glykol zu tränken und nach Einführung von ca 150 mg Substanz die verschlossene Bombe zurückzuwägen. Auf diesem Weg wurde ein Chlorgehalt gefunden, der um 1.35% grösser als der theoretische Chlorwert eines Sulfonium-hexachlorostannates war.

Folgende Zersetzungsdrucke wurden gemessen:

Temp. ($^\circ\text{C}$):	-78.5	-72	-65	-57	-50
Torr :	10.5	22	46	96	174

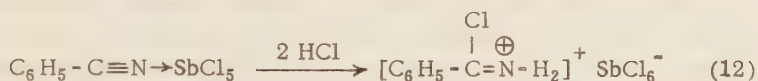
$$Q = 8.54 \text{ kcal/Mol.}$$

ÜBER UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIET DER NITRILIUMSALZE

Einführung

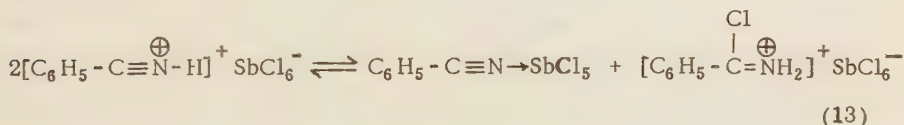
Bei der Untersuchung der Nitriliumsalze sind F. KLAGES u. W. GRILL (Lit. 14) zu dem Schluss gekommen, dass die Existenz von Nitriliumsalzen, die am Stickstoffatom noch ein Wasserstoffatom enthalten, sehr unwahrscheinlich ist. Sie führen hierfür folgende Begründung an:

1. Versucht man, in Analogie zur Gewinnung der nicht-tertiären Oxoniumsalze (Lit. 2), durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Benzonitril-Antimonpentachlorid-Addukt das Nitriliumsalz darzustellen, so erhält man statt dessen eine Verbindung, die ein Mol Chlorwasserstoff mehr aufgenommen hat und in ihrer Zusammensetzung einem Nitril-di-hydrohalogenid entspricht:



Das überschüssige Chlorwasserstoffmolekül ist ziemlich fest gebunden. Weder durch Umkristallisation noch durch zweistündiges Erhitzen im Hochvakuum auf 80° gegen eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, gelang es F. KLAGES u. W. GRILL (Lit. 14) den Chlorwasserstoffgehalt merklich zu senken. Einen messbaren Zersetzungsdruck konnten sie erst oberhalb 90° feststellen.

2. Schliesslich versuchten sie den überschüssigen Chlorwasserstoff durch ein zweites Molekül des Benzonitril-Antimonpentachlorid-Addukts abzufangen, in der Annahme, dass die beiden Disproportionierungsprodukte des Nitriliumsalzes, Addukt und Dihydrochlorid, zu zwei Molekülen des Nitriliumsalzes konproportionieren:



Es trat aber keine Reaktion ein, und die beiden Ausgangsverbindungen wurden unverändert zurückgewonnen. Diese und verschiedene andere Befunde führten zu der Folgerung, dass das zwischen Addukt und Dihydrochlorid stehende Nitriliumsalz mit Wasserstoff am Stickstoffatom instabil ist gegenüber seinen Disproportionierungsprodukten. Wegen der starken Anlagerungstendenz der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung existieren die Nitriliumsalze nur beim Vorliegen komplexer Anionen und bei Besetzung des Stickstoffs mit organischen Resten.

Demgegenüber ist es nach einer Privatmitteilung H. MEERWEIN (Lit. 15) gelungen, einige Verbindungen darzustellen, die die Zusammensetzung eines

am Stickstoff noch wasserstoffhaltigen Nitriliumsalzes aufweisen. Für das bis dahin einzige von ihm dargestellte Nitrilium-hexachloroantimonat $[C_6H_5-C\equiv N-H]^+ SbCl_6^-$ gibt H. MEERWEIN (Lit. 15) zwei Methoden an:

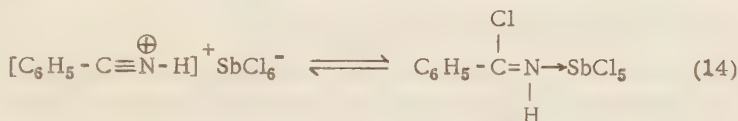
- a) Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Lösungen der Molekülverbindungen der Nitrile in solchen Lösungsmitteln, die eine möglichst geringe Löslichkeit für HCl besitzen.
- b) Der Abbau der von ihm ebenfalls erhaltenen HCl-Additionsprodukte der Nitriliumsalze durch Aufbewahren über Ätzkali im Vakuum, gegebenenfalls bei etwas erhöhter Temperatur.

Während also F. KLAGES u. W. GRILL durch isothermen Abbau der Dihydrochloride keine Bildung der Nitriliumsalze erreichen konnten, ist H. MEERWEIN der Ansicht, dass beim Stehenlassen des Dihydrohalogenids über Kaliumhydroxyd im Vakuum eine Abspaltung von Chlorwasserstoff zum gewünschten Nitriliumsalz möglich sei. In diese strittigen Fragen sollte nun Klarheit gebracht werden.

Theoretischer Teil

I. Allgemeines

Über die in der Einleitung besprochene Problemstellung hinaus erhebt sich als weitere Frage, ob die von F. KLAGES u. W. GRILL (Lit. 16) dargestellten „echten“ Nitrilium-hexachloroantimonate wirklich Salzstruktur besitzen. Denn grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, dass es sich nur um Additionsprodukte des der Halogenosäure zugrunde liegenden Komplexbildners an ein Imidchlorid handelt, das im Sinne folgender Gleichung mit dem Nitriliumsalz im Dissoziationsgleichgewicht steht:



Es musste daher nach einer grundsätzlichen Möglichkeit gesucht werden, für alle fraglichen Verbindungen eine exakte Entscheidung zwischen Salzstruktur und Struktur eines Carbonsäureimidchlorid-Derivates treffen zu können. Diese Möglichkeit schien uns hauptsächlich in der Messung der elektrischen Leitfähigkeit gegeben, mit deren Hilfe es bei den nicht-tertiären Oxoniumsalzen (Lit. 2) ohne Schwierigkeit gelang, zwischen den salzartigen Verbindungen und den Addukten des Komplexbildners scharf zu unterscheiden. Im einzelnen lagen dort die Leitfähigkeiten (Λ) in flüssigem Schwefeldioxyd bei $80\text{--}110 \cdot 10^{-3}$ [$\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2$] und ordnen sich dem Debye-Hückel'schen Gesetz für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte entsprechend in einem $\Lambda/\sqrt{c}$ -Diagramm auf geraden Linien an, deren Schnittpunkt mit der Ordinate den Wert für Λ_∞ , der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ergibt. Während die Leitfähigkeit der Addukte merklich tiefer liegt und sich in solch einem Diagramm nicht mehr auf geraden Linien anordnet. Es wurde daher in Analogie zu diesen Untersuchungen zunächst einmal versucht, festzustellen, welche der in Frage kommenden Verbindungen überhaupt Salze und welche Addukte sind.

II. Leitfähigkeitsmessungen an den von F. KLAGES und W. GRILL dargestellten Verbindungen

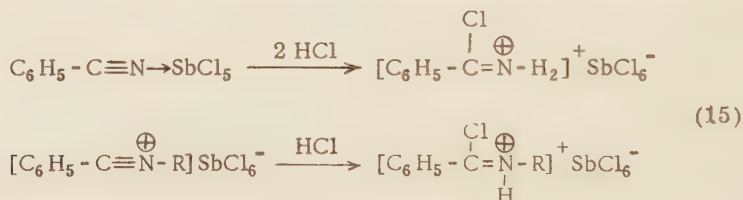
1. N-alkylierte Nitriliumsalze

Die Leitfähigkeitsmessung an den bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf N-Alkyl-Benzimidchlorid (bzw. N-Aryl-) entstehenden Verbindungen führte zu den in Abbildung 6 in einem $\Lambda/\sqrt{c}$ -Diagramm wiedergegebenen

Werten. Sie streuten auch bei Verwendung verschiedener Präparate um $\pm 5\Lambda$ -Einheiten, ordneten sich aber innerhalb dieser Fehlergrenze auf geraden Linien an. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Messtemperaturen liegen sie im gleichen Leitfähigkeitsbereich, wie die Leitfähigkeitswerte der von H. MEURESCH (Lit. 17) vermessenen Oxoniumsalze. Wie eigene Versuche ergaben, ist die Temperaturänderung von -18° (H. MEURESCH) bis zu den hier gemessenen Werten von -30° mit einer Verminderung der Äquivalentleitfähigkeit um 5% verbunden. Die von F. KLAGES u. W. GRILL (Lit. 14) vertretene Annahme der Salzstruktur konnte somit eindeutig bewiesen werden, und es liegen keinerlei Anhaltspunkte dafür vor, dass sich ein merkliches Assoziationsgleichgewicht (Lit. 14) mit dem oben beschriebenen Addukt ausbildet.

2. Dihydrochloride und verwandte Verbindungen

Eine zweite fragliche Verbindungsgruppe sind die Additionsprodukte von zwei Molen Chlorwasserstoff an die Antimonpentachlorid-Addukte der Nitrile bzw. von einem Mol Chlorwasserstoff an die N-Alkyl-Nitriliumsalze, denen F. KLAGES u. W. GRILL die Struktur von Imoniumsalzen gegeben haben:



Wie Abbildung 7 zeigt, ordnen sich die Leitfähigkeitswerte ebenfalls auf geraden Linien an, so dass auch in diesem Fall an der Salznatur und damit an der angenommenen Struktur kein Zweifel ist. Vergleicht man die Lage der Geraden, auf denen die Messwerte der Nitriliumsalze liegen, mit denen dieser Nitril-dihydrohalogenide, so beobachtet man, dass die letzteren Verbindungen trotz des höheren Molekulargewichtes, eine etwas grössere Leitfähigkeit besitzen. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei den nicht-tertiären Oxoniumsalzen (Lit. 17).

3. Additionsverbindungen

Auch die Additionsverbindungen von Antimonpentachlorid an die Nitrile weisen in flüssigem Schwefeldioxyd eine gewisse Leitfähigkeit auf. Wie Abbildung 8 zeigt, ist diese aber bedeutend geringer als bei den vorgenannten Salzen, und die erhaltenen Werte ordnen sich auch nicht mehr auf einer Geraden an.

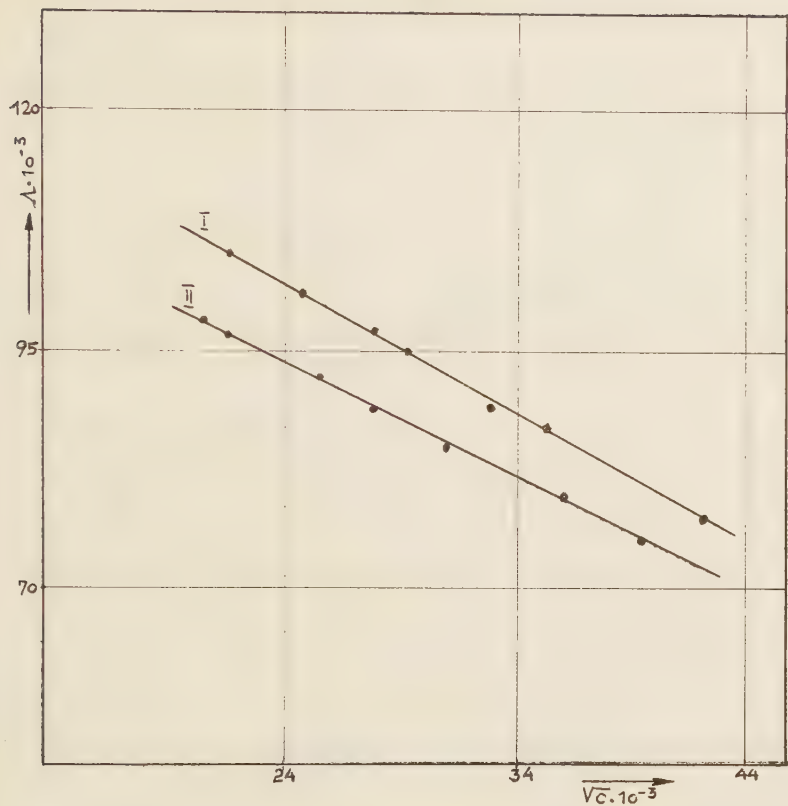
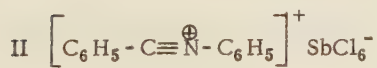
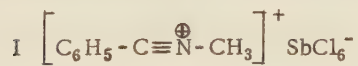


Abb. 6

Leitfähigkeitskurven der Nitriliumsalze



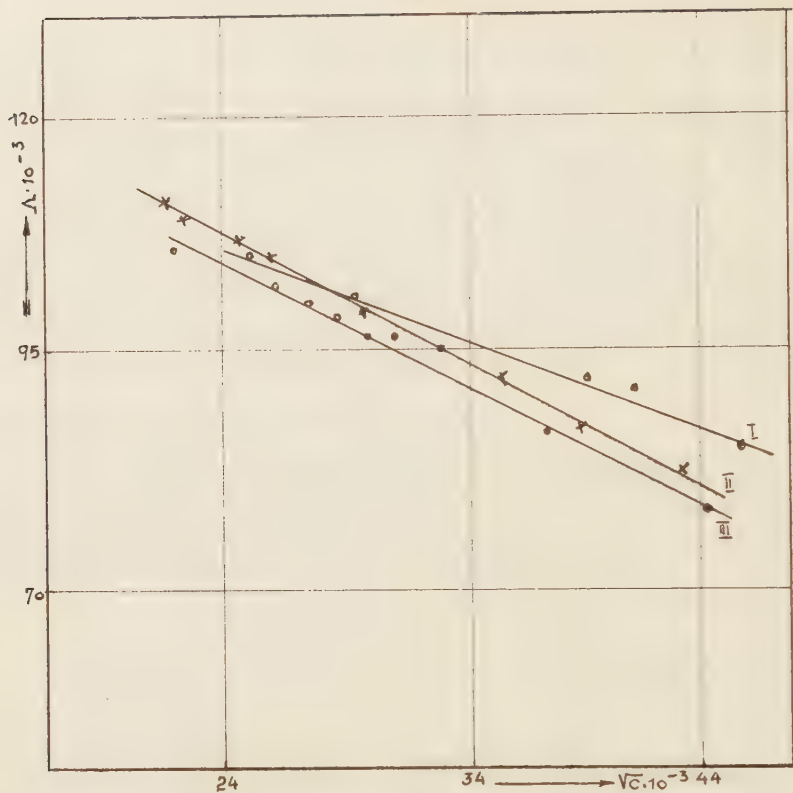
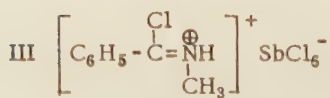
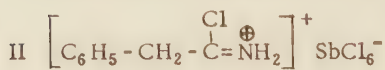
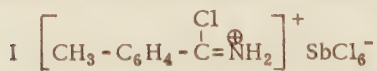


Abb. 7

Leitfähigkeitskurven der Dihydrochloride



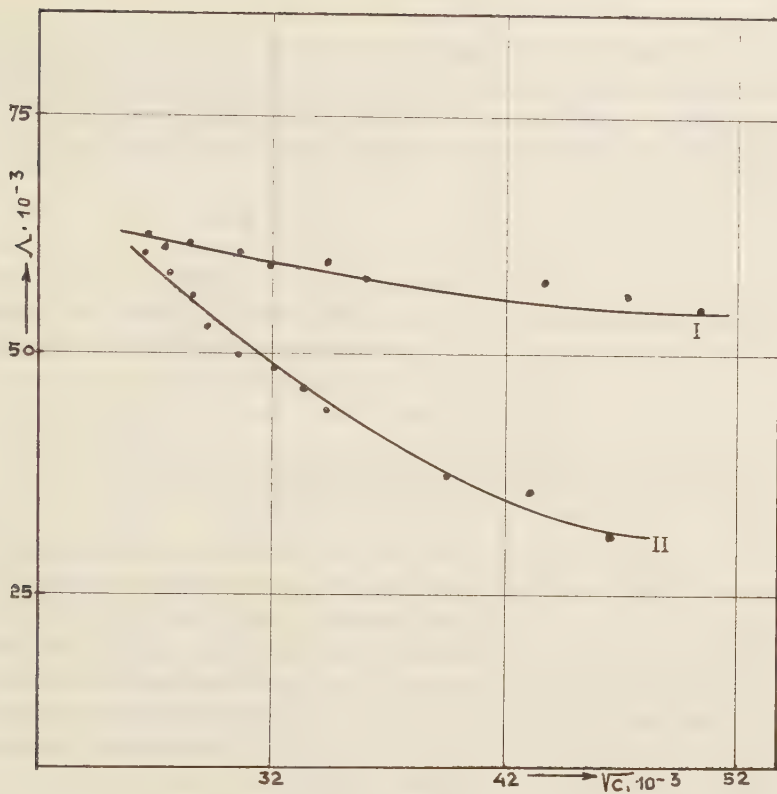
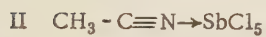
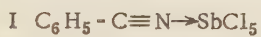
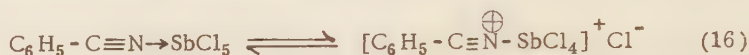


Abb. 8

Leitfähigkeitskurven der Addukte



Beide Punkte deuten darauf hin, dass hier keine Salze mehr vorliegen, sondern nur noch ein Dissoziationsgleichgewicht in flüssigem SO_2 auftritt. Nach einer von F. KLAGES (Lit. 2) schon bei den sich ähnlich verhaltenden Antimonpentachlorid-Äther-Addukten vertretenen Auffassung, beruht die Leitfähigkeit auf der Abdissoziation eines Chloranions:



Zusammenfassend ergibt sich bis dahin, dass alle von F. KLAGES u. W. GRILL dargestellten Substanzen tatsächlich das erwartete Leitfähigkeitsverhalten zeigen.

III. Leitfähigkeitsmessungen an einigen nach H. MEERWEIN dargestellten Substanzen

Nachdem nun eine Reihe von Substanzen auf Grund ihrer Leitfähigkeit einwandfrei in die Gruppe der Salze oder in die Gruppe der Addukte eingereiht werden konnte, wurde versucht die Leitfähigkeitsmessung zur Lösung der hier in Betracht kommenden Fragen heranzuziehen. Insbesondere interessierten uns das von H. MEERWEIN (Lit. 15) dargestellte Benzonitrilium-hexachloroantimonat und das von ihm beschriebene Benzonitrilium-hexachlorostannat, beides Verbindungen, die bei Richtigkeit der von H. MEERWEIN angenommenen Struktur, Wasserstoff am Stickstoffatom tragen sollten.

1. Darstellung

Bei der Nacharbeitung der Meerwein'schen Versuche machten wir die Beobachtung, dass erst bei höherer Temperatur, wir wählten $+60^\circ$, aus dem Imoniumsalz grössere Mengen Chlorwasserstoff abgespalten werden. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion über einen grösseren Zeitraum verfolgt und festgestellt, dass keine merkbare Verzögerung in der HCl -Abspaltung bei einem $\text{Sb}:\text{Cl}$ -Verhältnis von 1:6, wie es dem am N-Atom wasserstoffhaltigen Nitriliumsalz entspricht, erfolgte, sondern dass die Abspaltung allmählich abklingend bis zu einem Wert 1:5 führt, also das Dihydrochlorid unmittelbar in das Addukt überzugehen scheint (12).

2. Umkristallisation

Trotzdem wurde in einem gesonderten Versuch die Reaktion nach Erreichung des $\text{Sb}:\text{Cl}$ -Verhältnisses von 1:6 unterbrochen, um zu sehen, ob diese Substanz – die vermutlich mit der von H. MEERWEIN (Lit. 15) dargestellten übereinstimmt –

im Sinne unserer Anschauung ein Gemisch von Dihydrochlorid und Addukt oder im Sinne von H. MEERWEIN ein Nitriliumsalz ist. Hierbei wurde absichtlich der genaue Wert von 1:6 etwas unterschritten (es wurde das Verhältnis 1:5,94 gewählt), um mit Sicherheit zu vermeiden, dass eventuell ein Gemenge von viel der Verbindung 1:6 mit noch wenig des Dihydrochlorids (1:7) vorliegt.

Die fraktionierte Kristallisation dieses Chlorwasserstoff-Abspaltungsproduktes mit dem Sb:Cl-Verhältnis von 1:5,94 ergab im ganzen fünf Fraktionen, von denen die ersten beiden mit 27,8% der Gesamtgewichtsmenge ein Produkt von nahezu der Zusammensetzung des vor der HCl-Abspaltung vorliegenden Dihydrochlorids aufweisen. Ähnlich zeigten die letzten beiden Fraktionen, die in 51 Gewichtsprozent anfielen, annähernd die Zusammensetzung des bei der Abspaltung von zwei Chlorwasserstoff-Molekülen entstehenden Addukts, und nur die relativ kleine Mittelfraktion von 7,6% des Ausgangsproduktes wies ungefähr die Zusammensetzung des Nitriliumsalzes auf. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch F. KLAGES u. W. GRILL (Lit. 14), als sie das Addukt mit dem Dihydrochlorid umsetzten.

3. Leitfähigkeitsmessung

Wenn die Abspaltung nur eines HCl-Moleküles aus dem Dihydrochlorid tatsächlich zu dem erwarteten N-hydrierten Nitriliumsalz führen würde, dann müssten die Werte der Leitfähigkeit in einem $\Lambda/\sqrt{c}$ -Diagramm auf einer Geraden liegen, die sich hinsichtlich der Höhe ihrer Äquivalentleitfähigkeit in die Reihe der übrigen Nitriliumsalze einordnen sollte. Dieses Verhalten konnten wir aber bei den oben beschriebenen Abspaltungsversuchen mit dem Sb:Cl-Verhältnis von 1:5,94 nicht beobachten. Nach Abbildung 9 ergaben die Messungen vielmehr Leitfähigkeitswerte, die zwischen denen des Dihydrochlorids einerseits und des Benzonitril-Antimonpentachlorid-Addukts andererseits liegen und auch eine stärkere Streuung zeigten, die einer einheitlichen Substanz nicht entspricht. Hinsichtlich der Neigung stimmt die Kurve mit der des Dihydrochlorids überein und liegt auch etwas tiefer als die des entsprechenden N-alkylierten Nitriliumsalzes. Diese Werte sprechen für eine Überlagerung der Kurven von Dihydrochlorid und Addukt. Weiterhin wurden ähnliche Messreihen auch für die Abspaltungsprodukte mit anderen Sb:Cl-Verhältnissen aufgestellt. Wie die auf S. 43 stehende Tabelle zeigt, ergab sich hier ein stetiges Absinken der Äquivalentleitfähigkeit von den Dihydrochloriden bis zu den Addukten (c = Konzentration in Mol/Liter).

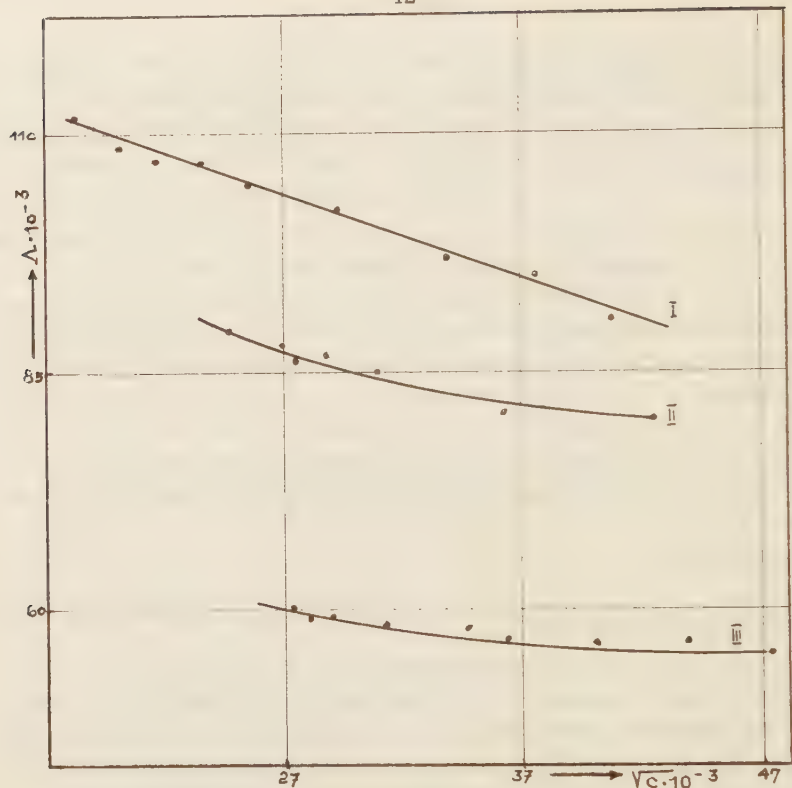
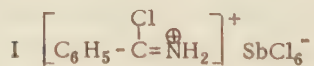
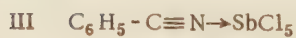


Abb. 9

Leitfähigkeitskurven des Dihydrochlorids
vor und nach der HCl-Abspaltung



II Abspaltungsprodukt mit dem
Sb:Cl-Verhältnis von 1:5,94

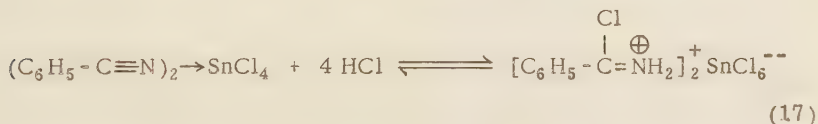


Sb : Cl	$c \cdot 10^{-3}$		$\Lambda \cdot 10^{-3}$	
	$c_{\max.}$	$c_{\min.}$	für $c_{\max.}$	für $c_{\min.}$
1 : 7.00	1.68	0.33	90.5	112
1 : 6.32	1.73	0.48	84.0	100
1 : 6.10	1.70	0.47	81.0	97
1 : 5.94	1.83	0.61	79.8	89
1 : 5.75	1.95	0.52	61.0	64
1 : 5.00	1.91	0.72	56.8	61

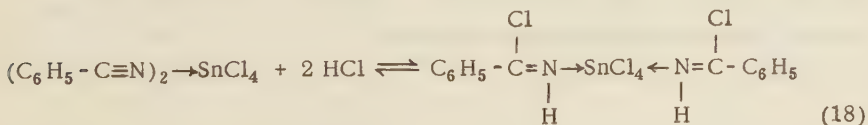
Zusammen mit der stufenlosen Abspaltung von Chlorwasserstoff und den Ergebnissen der fraktionierten Kristallisation glauben wir daher, dass hier ein Gemisch und kein echtes Nitriliumsalz vorliegt.

IV. Nitriliumsalze mit Zinntetrachlorid als Komplexbildner

Auf Grund der beschriebenen Verhältnisse bei den Hexachloroantimonaten und den Antimonpentachlorid-Addukten der Nitrilreihe, war zu erwarten, dass das Benzonitril-Zinntetrachlorid-Addukt vier Mole Chlorwasserstoff zu einem Tetrahydrochlorid der folgenden Struktur anlagert:



Schon H. MEERWEIN (Lit. 15) stellte jedoch fest, dass die Neigung der Nitriliumsalze, überschüssigen Halogenwasserstoff aufzunehmen, bei den Stannaten wesentlich geringer ist als bei den Hexachloroantimonaten. Während H. MEERWEIN für die von ihm zuerst aufgefundenene Verbindung von zwei Molen Chlorwasserstoff an das Benzonitril-Zinntetrachlorid-Addukt von vorneherein Salzcharakter annahm, konnte man zunächst auch der Meinung sein, dass es sich um eine Additionsverbindung des gleichen Typus handelt, wie sie in Gleichung (14) als mögliche, nicht-ionogene Struktur für das Benzonitril-hexachloroantimonat zur Diskussion gestellt wurde:



Auch die abnehmende Stabilität der nicht-tertiären Oxoniumsalze beim Übergang von SbCl_6^- zu SnCl_6^{2-} als Anion (Lit. 2) spricht für eine geringere Salzbildungstendenz. Die Entscheidung zwischen den beiden angeführten Strukturmöglichkeiten sollte ebenfalls mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen gefällt werden können. Allerdings waren hier noch keine vergleichbaren Salze des Hexachlorostannat-Ions durchgemessen worden, so dass es zunächst erforderlich war, die Äquivalentleitfähigkeit einiger Hexachlorostannate zu bestimmen, an deren Salzstruktur keinerlei Zweifel bestand. Als derartige Vergleichssubstanz wurde das Triäthylammonium-hexachlorostannat gewählt, dessen Kation annähernd das gleiche Molekulargewicht besitzt wie das des fraglichen Nitriliumsalzes.

Die in Abbildung 10 wieder in einem $\Lambda/\sqrt{c}$ -Diagramm zusammengestellter Leitfähigkeiten sämtlicher vermessener Substanzen dieser Reihe zeigten nun, dass die Werte für das fragliche Benzonitrilium-hexachlorostannat, für die entsprechende N-alkylierte Verbindung und für das als Vergleichssubstanz gewählte Triäthylammonium-hexachlorostannat sich jeweils exakt auf geraden Linien anordnen, die nahezu im gleichen Leitfähigkeitsbereich liegen. Ihnen gegenüber zeigte wiederum das Benzonitril-Zinntetrachlorid-Addukt eine wesentlich geringere Leitfähigkeit und einen nicht mehr geradlinigen Kurvenverlauf. Die Werte liegen hier sogar noch bedeutend tiefer als bei den entsprechenden Antimonpentachlorid-Addukten, so dass man noch schärfer zwischen beiden Strukturmöglichkeiten unterscheiden kann.

Als Ergebnis dieser Messung ergibt sich zweifelsfrei, dass beide Verbindungen der Zusammensetzung eines Nitriliumsalzes auch tatsächlich Salzcharakter aufweisen, dass hier also im Gegensatz zu den Hexachloroantimonaten die Nitriliumsalze mit Wasserstoff am Stickstoffatom stabil zu sein scheinen.

Die Ursachen dieser unerwarteten Stabilität der am Stickstoff nicht substituierten Nitrilium-hexachlorostannate ist vermutlich darin zu suchen, dass hier aus noch nicht geklärten Gründen die Befähigung des Nitrilium-Ions zur Addition eines weiteren Moles Chlorwasserstoff unter Bildung des Benz-imonium-hexachlorostannat-chlorids geringer ist. Diese Chlorwasserstoff-Anlagerungstension ist nach F. KLAGES u. W. GRILL (Lit. 14) ein Grund, weshalb die analogen Nitriliumsalze der Hexachloroantimonat-Reihe instabil sind und in das Imoniumsalz und Addukt disproportionieren. Tritt diese Anlagerungsmöglichkeit aber nur in sehr geringem Ausmass ein, so erübrigt sich auch der Grund für eine derartige Disproportionierungsreaktion.

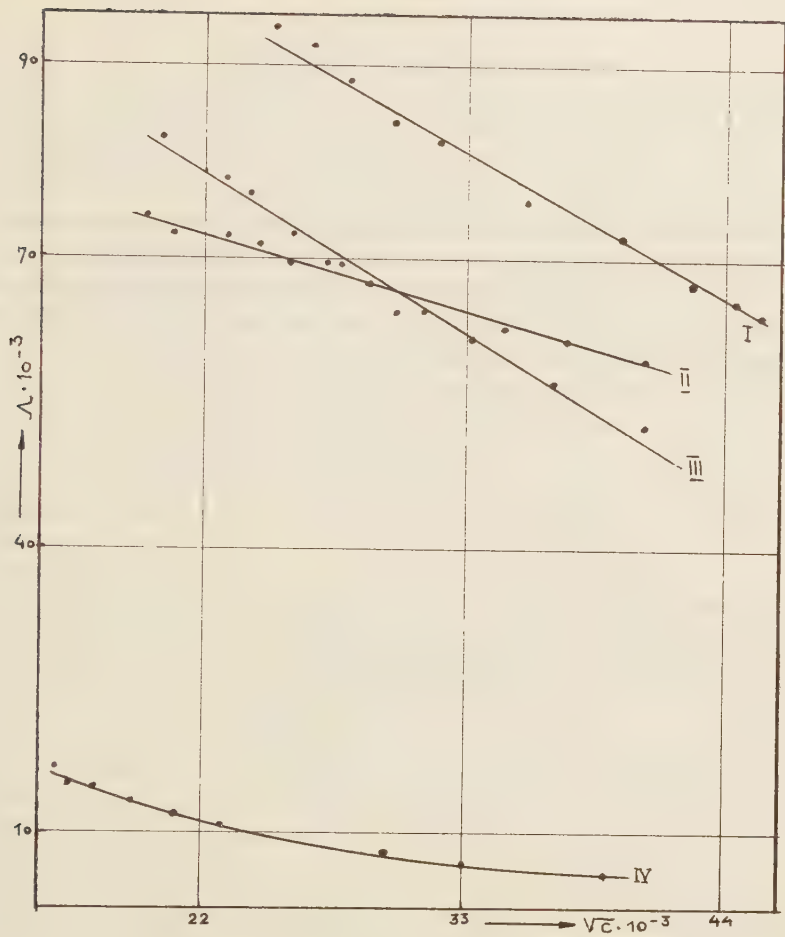
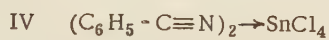
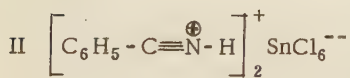
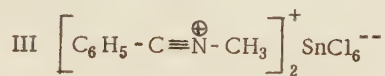
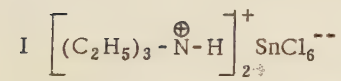


Abb. 10

Leitfähigkeitskurven der Hexachlorostannate



V. Zusammenfassung

Als wichtigstes Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen wurde festgestellt, dass die von F. KLAGES u. W. GRILL aufgestellte Hypothese der Nicht-Existenz von am Stickstoff nichtsubstituierten Nitriliumsalzen nicht allgemein gültig ist, sondern nur in der Reihe der Hexachloroantimonate gilt. Die früher angenommene Zersetzungsreaktion der Nitriliumsalze tritt nicht allgemein ein, sondern hängt in unerwarteter Weise von der Natur des Anions ab. Von den bisher untersuchten Anionen lassen die Hexachlorostannate die Bildung nicht-substituierter Nitriliumsalze zu, während das Hexachloroantimonat des Benzonitrilium-Ions die Disproportionierung erleidet.

Experimenteller Teil

DIE NITRIL-ADDUKTE DES ANTIMONPENTACHLORIDS

a) Allgemeines

Die Darstellung erfolgte im allgemeinen so, dass zu den in Methylenchlorid gelösten Nitrilen unter Eiskühlung Antimonpentachlorid (mit Methylenchlorid verdünnt) langsam zugetropft wurde. In jedem Fall trat sofort Ausfällung ein. Mit einer Glasfritte konnte dann das überstehende Lösungsmittel gut entfernt werden. Zweimaliges Waschen mit Äthylchlorid führte zu weitgehender Reinigung. Als Reaktionsgefässe wurden Fallen mit Normalschliff verwendet, ca 20 cm lang und 5 cm weit, in denen die Substanzen zum Trocknen auch gleich an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen werden konnten. Da alle Addukte sehr hygroskopisch sind, muss auf peinlichsten Feuchtigkeitsausschluss geachtet und sämtliche Reaktionen unter Durchleiten eines Stickstoffstromes in extrem trockenen Apparaturen ausgeführt werden.

Bei den Analysen wurden beide Elemente des Komplexbildners bestimmt, um aus den Atomverhältnissen die Zusammensetzung mit Sicherheit ermitteln zu können. Wegen der grossen Empfindlichkeit der Addukte, bewährte es sich, die Einwaage in einem Cellophanpapier vorzunehmen, das dann mit aufgeschlossen wurde und natürlich kein Chlor enthalten darf.

Chlor: Ungefähr 100 mg der Verbindung werden in der Wurtzschmitt-Bombe (Lit. 18) zur Zerstörung der organischen Substanz aufgeschlossen und das Chlorid mit Silbernitrat nach Volhard titriert.

Antimon: Etwa 150 mg Substanz werden mit konz. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd oxydiert und anschliessend mit Hydrazinsulfat reduziert. Nach Verköchen des überschüssigen Hydrazins erfolgt Titration mit $n/10 \text{ BrO}_3^-$ -Lösung.

Die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen der Addukte lassen sich am besten in einem zugeschmolzenen Röhrchen bestimmen. Es zeigte sich, dass bei längerem Stehen der Substanz eine geringfügige Veränderung des Zersetzungspunktes eintrat. Die Ausbeuten waren, sieht man von geringen Verlusten beim Auswaschen ab, fast quantitativ.

1. Benzonitril-Antimonpentachlorid-Addukt

Die Darstellung dieser Verbindung ist bereits von W. GRILL (Lit. 16) beschrieben worden. Umstehende Tabelle gibt die Leitfähigkeitswerte bei -30° an:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
51.0	4600	13.70	54.3
47.1	5100	12.35	55.5
43.6	5800	10.85	56.8
36.0	8500	7.40	57.0
34.5	9000	7.00	58.7
32.0	10500	6.00	58.4
30.9	11000	5.70	59.6
29.6	12000	5.25	59.6
28.7	12600	5.00	60.6
27.7	13700	4.60	60.1
26.9	14200	4.43	61.3

2. p-Tolunitril-Antimonpentachlorid-Addukt

Zu einer Lösung von 6.3 g (53.8 mMol) p-Tolunitril in 40 ml Methylenchlorid werden unter Rühren und Eiskühlung 16.1 g (53.8 mMol) Antimonpentachlorid zugeotropft. Der abgesaugte und mit Äthylchlorid ausgewaschene gelbe Niederschlag besass nach dem Trocknen einen Zersetzungspunkt von 120-128°. Bei längerem Aufbewahren verfärbte sich die Additionsverbindung rotbraun.

$C_8H_7NCl_5Sb$ (416.19)	Ber.:	Sb	29.26	Cl	42.60
	Gef.:	Sb	29.20	Cl	42.20

Die bei -30° gemessenen Leitfähigkeitswerte sind in nachstehender Tabelle enthalten:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
38.7	19000	3.32	22.1
35.5	10000	6.30	50.0
32.3	10000	6.30	60.5
31.1	10700	5.90	61.0
28.7	11250	5.60	67.8
25.6	13500	4.68	71.3
22.2	17000	3.70	74.5

3. Phenyl-acetonitril-Antimonpentachlorid-Addukt

6.56 g (56 mMol) Phenyl-acetonitril werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung lässt man 16.76 g (56 mMol) Antimonpentachlorid,

die in 10 ml Methylenchlorid gelöst sind, dazutropfen. Sofort fällt das zitronengelbe, sehr hygroskopische Addukt aus. Die Substanz besass nach dem Waschen mit Äthylchlorid einen Zersetzungspunkt von 134°.

$C_8H_7NCl_5Sb$ (416.19)	Ber.:	Sb	29.26	Cl	42.60
	Gef.:	Sb	29.30	Cl	42.10

Die Leitfähigkeitsmessung bei -30° ergab folgende Werte:

$\sqrt{C} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
42.0	14000	4.50	25.4
36.6	8100	7.78	58.0
31.1	9400	6.70	69.0
29.3	10000	6.30	73.3
26.5	11000	5.72	81.2
24.6	12000	5.25	87.0
22.8	13700	4.60	88.0

4. Acetonitril-Antimonpentachlorid-Addukt

Die von W. HENKE (Lit. 19) erstmals erwähnte, aber nicht genauer beschriebene Additionsverbindung wird in analoger Weise dargestellt. Zu einer Lösung von 4.11 g (100 mMol) Acetonitril in 40 ml Methylenchlorid werden 29.9 g (100 mMol) Antimonpentachlorid in 10 ml CH_2Cl_2 langsam unter Rühren und Eiskühlung hinzuge tropft. Es fällt das sehr hygroskopische, weisse Addukt aus. Die Substanz hat einen Zersetzungspunkt von 171°.

$C_2H_3NCl_5Sb$ (340.10)	Ber.:	Sb	35.81	Cl	52.13
	Gef.:	Sb	35.99	Cl	52.20

Leitfähigkeitsmessung bei -30°

$\sqrt{C} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
46.3	9600	6.55	30.1
43.0	10000	6.30	34.0
39.6	11000	5.72	36.5
34.4	12300	5.12	43.1
33.5	12200	5.16	45.6
32.2	12700	4.96	47.7
30.8	13600	4.64	48.8
29.5	13600	4.64	52.0
28.8	13800	4.58	55.2
27.8	14300	4.40	57.0
26.9	14900	4.23	58.5

DARSTELLUNG VON NITRIL-DI-HYDROCHLORIDEN

5. Benz-N-methylimonium-hexachloroantimonat-chlorid

Für die bereits von F. KLAGES u. W. GRILL (Lit. 14) dargestellte Verbindung sei eine genauere Vorschrift angegeben: 10 g N-Methyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat werden in 120 ml Methylenchlorid bei +50° gelöst. Bei dieser Temperatur beginnt man langsam solange Chlorwasserstoff einzuleiten, bis die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt ist. Schon bei ca 40° beginnt die Ausfällung. Zur vollständigen Bildung des Dihydrochlorids muss noch weitere vier Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet werden. Nach Beendigung des Einleitens empfiehlt es sich, das Lösungsmittel nicht gleich zu entfernen, sondern das verschlossene Reaktionsgefäß einige Stunden im Eisschrank zu halten. Das Salz kristallisierte dann schön aus. Man trocknet die Substanz nach dem Abnutschen des Lösungsmittels am besten im Exsiccator über Schwefelsäure. Zersetzungspunkt 206°. Die Bestimmung der Leitfähigkeit bei -30° ergab nachstehende Werte:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
44.3	4150	15.20	77.5
37.4	5250	12.00	85.5
31.1	6800	9.30	96.0
29.8	7400	8.50	96.0
28.5	8000	7.90	97.7
27.2	8600	7.35	99.5
26.0	9200	6.85	101.0
21.8	12600	5.00	105.5

6. p-Tolu-imonium-hexachloroantimonat-chlorid

13 g des p-Tolunitril-Antimonpentachlorid-Addukts (erhalten nach Vorschrift 2) werden in 60 ml Methylenchlorid gelöst. Die Lösung ist dunkelgelb. Bei 0° leitet man fünf Stunden lang langsam Chlorwasserstoff ein. Zu Beginn des Einleitens schlägt die dunkelgelbe Farbe nach tieforange um. Lässt man die Lösung zwölf Stunden im Eisschrank stehen, so scheiden sich schöne, rotbraune Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 137° ab. Das Salz wurde mit Äthylchlorid gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 60% d.Th.

$C_8H_9NCl_7Sb$ (489.10)	Ber.:	Sb	24.89	Cl	50.74
	Gef.:	Sb	24.86	Cl	50.48

Nachstehende Tabelle gibt die Leitfähigkeit bei -30° an:

$\sqrt{C} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
45.6	3600	17.50	84.0
41.0	4200	15.00	90.5
39.1	4500	14.00	91.5
33.0	6100	10.30	94.5
29.3	7200	8.75	100.1
25.2	9500	6.63	104.8

7. Phenyl-acet-imonium-hexachloroantimonat-chlorid

In eine Lösung von 12 g Phenyl-acetonitril-Antimonpentachlorid-Addukt (vgl. Vorschrift 3) in 80 ml Methylenchlorid leitet man 5 Stunden lang bei 0° langsam Chlorwasserstoff ein. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank erhält man gelbe, hygroskopische Kristalle, die sich aus Äthylenchlorid umkristallisieren lassen.

Zersetzungspunkt: 134°

Ausbeute: 75% d.Th.

$C_8H_9NCl_7Sb$ (489.10)	Ber.:	Sb	24.89	Cl	50.74
	Gef.:	Sb	24.85	Cl	50.28

Nachfolgende Tabelle gibt die Leitfähigkeit bei -30° wieder:

$\sqrt{C} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
43.0	3300	15.15	82.0
38.8	3800	13.10	86.5
35.5	4350	11.50	91.5
29.6	5800	8.62	98.5
25.7	7300	6.85	104.0
24.3	8000	6.25	106.0
22.1	9500	5.25	108.0
21.4	9900	5.05	110.0

LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN AN EINIGEN VON F. KLAGES
UND W. GRILL DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

8. N-Methyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat

Die nach F. KLAGES u. W. GRILL (Lit. 14) dargestellte Verbindung zeigt bei -30° nachstehende Leitfähigkeitswerte:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
42.0	5000	13.60	77.0
35.0	6300	10.80	86.5
32.7	7100	9.55	89.3
29.3	8300	8.17	95.0
27.7	9100	7.45	96.7
24.8	10000	6.30	101.0
21.9	12500	5.04	105.0

9. N-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat

Die bereits von F. KLAGES u. W. GRILL (Lit. 14) synthetisierte Verbindung ist nach einer einfacheren Methode erhalten worden: 6.25 g (29 mMol) N-Phenyl-Benzimidchlorid löst man in 50 ml Äthylenchlorid und tropft unter Eiskühlung 8.66 g (29 mMol) Antimonpentachlorid, in 10 ml Äthylenchlorid gelöst, hinzu. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der zweimal mit je 30 ml Äthylchlorid gewaschen wurde. Die Substanz zeigt nach dem Trocknen im Hochvakuum nachstehende Leitfähigkeitswerte bei -30°:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
39.3	5480	11.50	75.0
35.8	6200	10.20	79.7
30.8	7900	8.00	84.5
27.7	9300	6.78	88.5
25.5	10600	5.95	91.8
21.7	13900	4.53	96.5
20.6	15200	4.17	98.0

DIE HCl-ABSPALTUNG AUS DEM NITRIL-DI-HYDROCHLORID

10. Benz-imonium-hexachloroantimonat-chlorid

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach der von F. KLAGES u. W. GRILL (Lit. 14) beschriebenen Methode. Da bei den Abspaltungsversuchen eine erhebliche Menge Substanz benötigt wurde, sei hier eine genauere Vorschrift mit besserer Ausbeute wiedergegeben:

12.6 g (122 mMol) Benzonitril und 36.6 g (122 mMol) Antimonpentachlorid werden in 240 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0° annähernd vier Stunden lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels wird der Niederschlag zweimal mit je 40 ml Äthylchlorid gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute = 70% der Theorie.

Das Salz fällt sehr rein an, so dass eine Umkristallisation normalerweise nicht notwendig ist. Es stellte sich jedoch heraus, dass die nicht-umkristallisierte Substanz wesentlich schwerer Chlorwasserstoff abspaltete. Auf Grund dieser Beobachtung wurden sämtliche Versuche mit dem umkristallisierten Salz vorgenommen.

Die Umkristallisation erfolgte aus siedendem Äthylenchlorid mit 40proz. Ausbeute. Das Dihydrochlorid kristallisierte hierbei in grünen, glänzenden Blättchen aus. Alle Operationen wurden unter einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

$C_7H_7NCl_7Sb$ (475.09)	Ber.:	Sb	25.63	Cl	52.24
	Gef.:	Sb	25.55	Cl	51.90

Nachfolgende Tabelle gibt die Leitfähigkeit des Salzes bei -30° an. Von dieser Verbindung wurde im anschliessenden Abspaltungsversuch ausgegangen.

$\sqrt{C} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
41.0	4150	15.20	90.5
37.6	4700	13.40	95.0
34.0	5650	11.20	97.0
29.3	7200	8.75	102.0
25.5	9200	6.85	105.0
23.6	10500	6.00	107.0
21.7	12500	5.05	107.5
20.2	14200	4.43	109.0
19.1	15600	4.04	111.1
18.1	17300	3.64	112.0

11. Abspaltungsversuche

Für die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Dihydrohalogenid wurde die von H. MEERWEIN (Lit. 15) angegebene Methode - Aufbewahren der Substanz über Ätzkali im Vakuum ev. bei etwas erhöhter Temperatur - angewendet.

Vorversuche zeigten, dass bei einem Vakuum von ca 15 Torr und Zimmertemperatur (die Substanz wurde hierbei in einem Exsiccator über Kaliumhydroxyd aufbewahrt) die Abspaltung eines Moles Chlorwasserstoff mehrere Wochen in Anspruch nahm. Für die nachfolgenden Versuche wurde daher eine Trockenpistole verwendet und jeweils zwischen 5 bis 20 g Dihydrochlorid eingesetzt. Das Evakuierungsgefäß war 20 cm lang und hatte einen Durchmesser von 3 cm. Wegen der leichteren Chlorwasserstoff-Abspaltung an der Oberfläche verbackte die Verbindung hier leicht und musste daher etwa alle sechs Stunden aufgerührt werden. Die Ätzkalifüllung wurde nach jeder Analysenentnahme erneuert. Die Temperatur betrug bei allen Versuchen 60°, das Vakuum lag bei 0.13 Torr.

a) Die Chlorwasserstoff-Abspaltung wurde über einen Zeitraum von 74 Stunden durchgeführt. Das Ergebnis der verschiedenen Analysenentnahmen ist in nachstehender Tabelle wiedergegeben (t = Abspaltungsdauer in Stunden).

t	Cl	Sb	Sb : Cl
0	51.90	25.55	1 : 6.98
20	50.65	25.65	1 : 6.78
45	47.48	26.80	1 : 6.09
58	44.33	28.22	1 : 5.39
74	42.68	29.40	1 : 4.98

Die Leitfähigkeitswerte der nach 74stündiger Abspaltungsdauer erhaltenen Verbindung stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit der Leitfähigkeit des dargestellten Benzonitril-Antimonpentachlorid-Addukts überein (vgl. S. 43 u. 47).

b) Es wurde solange Chlorwasserstoff abgespalten, bis das Sb:Cl-Verhältnis einen Wert von 1:5.94 erreichte, also unter dem Wert lag, der dem echten Nitriliumsalz entsprechen würde. 19.75 g der so erhaltenen Substanz wurden aus Äthylenchlorid fraktioniert umkristallisiert. Nachstehend sind die Ausbeuten und das Sb:Cl-Verhältnis der einzelnen Kristallisationen angegeben:

Die ersten beiden Fraktionen können in der Hauptsache noch als unverändertes Dihydrochlorid angesehen werden, so dass dieses, unter Berücksichtigung des erreichten Sb:Cl-Verhältnisses, in einer Ausbeute von 59% des maximal möglichen Dihydrochlorids angefallen ist, wenn man die Annahme macht, dass die

Abspaltung ohne jede Zwischenstufe zum Addukt führt. In analoger Weise können die letzten beiden Fraktionen als ein – allerdings etwas stärker verunreinigtes – Addukt angesehen werden. Hier beträgt die Ausbeute unter der gleichen Annahme, 95.5% d.Th.

Kristallisation	Ausbeute	Sb : Cl
1.	3.48 g	1 : 6.95
2.	2.00 g	1 : 6.79
3.	1.50 g	1 : 6.30
4.	1.00 g	1 : 5.40
5.	9.00 g	1 : 4.72
6. nicht-kristallisierter schwarzer Rückstand		

In nachfolgender Tabelle sind die Leitfähigkeitswerte für die nach b) erhaltene Substanz mit dem Sb:Cl-Verhältnis 1:5.94 wiedergegeben:

$\sqrt{C} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
42.8	4300	14.60	79.8
36.2	6000	10.05	80.0
32.6	7100	8.88	83.8
31.2	7600	8.30	84.8
30.2	8300	7.60	83.6
28.9	8700	7.25	87.0
27.6	9500	6.62	87.4
27.0	9800	6.43	88.2
24.8	11500	5.48	89.0

VERBINDUNGEN MIT ZINNTETRACHLORID ALS KOMPLEXBILDNER

12. Benzonitril-Zinntetrachlorid-Addukt

Die Additionsverbindung wurde von W. HENKE (Lit. 19) erstmals erwähnt, jedoch nicht genau beschrieben. Zu einer Lösung von 5.1 g Benzonitril (50 mMol) in 50 ml Methylenchlorid lässt man langsam 6.5 g Zinntetrachlorid (25 mMol) unter Eiskühlung zutropfen. Es bildet sich augenblicklich ein dicker, weisser Niederschlag, der zweimal mit je 40 ml Äthylchlorid gewaschen wurde. Die Substanz ist sehr hygroskopisch und raucht an der Luft. Alle Reaktionen müssen daher unter Stickstoff durchgeführt werden. Das Addukt beginnt bei 95° zu sintern und ist bei 104° geschmolzen.

Zur Analyse wird die Einwaage in der Wurtzschmitt-Bombe (Lit. 18) aufgeschlossen, das Zinn als Hydroxyd gefällt und als SnO_2 gravimetrisch bestimmt. Im Filtrat konnte dann Chlor in der üblichen Weise bestimmt werden. Die gravimetrische Bestimmung als AgCl erbrachte jedoch bessere Analysenergebnisse.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SnCl}_4$ (466.77)	Ber.	Cl	30.38	Sn	25.43
	Gef.	Cl	30.78	Sn	25.44

Das Addukt besitzt bei -30° folgende Leitfähigkeitswerte:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
39.70	84000	0.750	4.77
33.00	88500	0.715	6.55
29.45	98000	0.643	7.40
26.83	106000	0.595	8.27
23.20	122000	0.515	9.60
21.25	125000	0.505	11.10
19.30	136000	0.463	12.40
17.83	143000	0.440	13.80
16.80	154000	0.408	14.40
16.30	147000	0.428	16.10

13. Benzonitrilium-hexachlorostannat

10.3 g Benzonitril (100 mMol) löst man in 150 ml Methylenchlorid und tropft bei 0° unter kräftigem Rühren 13 g Zinntetrachlorid (50 mMol) zu. Bei gleicher Temperatur leitet man drei Stunden langsam sorgfältig getrockneten Chlorwasserstoff ein. Es fällt sofort ein dicker, weisser Niederschlag aus. Die Substanz wird mit Äthylchlorid gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Zersetzungspunkt 92° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SnCl}_6$ (539.69)	Ber.	Cl	39.41	Sn	21.99
	Gef.	Cl	39.45	Sn	21.87

Die bei -30° in flüssigem Schwefeldioxyd gemessenen Leitfähigkeitswerte sind in nachstehender Tabelle enthalten:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
40.40	6580	9.60	59.0
36.90	7600	8.30	61.0
34.30	8600	7.33	62.2
31.10	10200	6.19	64.1
28.70	11400	5.53	67.0
27.10	12360	5.11	69.5
25.40	14100	4.47	69.5
23.99	15400	4.10	71.3
22.90	16600	3.80	72.4
21.80	18500	3.41	71.7
20.45	21000	3.00	71.9
19.40	22700	2.78	74.0

14. N-Methyl-benzonitrilium-hexachlorostannat

7.8 g N-Methyl-benzimidchlorid (50 mMol) werden in 80 ml Äthylenchlorid gelöst. Bei 0° läßt man sehr langsam 6.5 g Zinntetrachlorid (25 mMol) in 10 ml Äthylenchlorid zutropfen. Es bildete sich sofort ein weisser Niederschlag. Zweimaliges Waschen mit je 30 ml Äthylchlorid führt zu weitgehender Reinigung. Die Kristalle zerfließen an der Luft. Zersetzungspunkt 135°.

$C_{16}H_{16}N_2SnCl_6$	(567.75)	Ber.	Cl	37.46	Sn	20.90
		Gef.	Cl	37.65	Sn	20.70

Die bei -30° in flüssigem SO₂ gefundenen Leitfähigkeitswerte sind in folgender Tabelle enthalten:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
40.50	7380	8.55	52.1
36.60	8300	7.60	56.7
33.00	9450	6.66	61.1
29.81	11000	5.72	64.3
27.55	12000	5.25	69.1
25.50	13400	4.71	72.3
23.80	14600	4.32	76.5
22.70	15700	4.02	78.1
21.75	17000	3.71	78.5
20.10	19200	3.28	82.0

15. Triäthylammonium-hexachlorostannat

J. G. DRUCE (Lit. 20) erwähnte erstmals das Salz. In eine Lösung von 10.1 g Triäthylamin (100 mMol) in 100 ml Äthylenchlorid leitet man bei Eistemperatur Chlorwasserstoff ein. Es bildet sich langsam ein dichter, weisser Niederschlag. Nach ein- bis zwei-stündigem HCl-Einleiten löst dieser sich wieder auf. Jetzt tropft man bei gleicher Temperatur sehr langsam 13 g Zinntetrachlorid hinzu (50 mMol). Die Lösung beginnt plötzlich sehr lebhaft Chlorwasserstoff abzugeben und es tritt feine Kristallbildung ein. Das Salz ist nicht hygroskopisch. Zersetzungspunkt: 253°. Ab 220° tritt Bräunung ein.

$C_{12}H_{32}N_2SnCl_6$ (535.84)	Ber.:	Cl	39.71	Sn	22.15
	Gef.:	Cl	39.82	Sn	22.29

Nachstehend sind die Leitfähigkeitswerte bei -30° angeführt:

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R	$L \cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
45.2	4830	13.10	63.5
44.4	4890	12.90	65.5
42.4	5230	12.07	67.0
39.4	5620	11.21	72.2
33.5	6700	9.41	75.5
31.7	7670	8.21	81.5
29.9	8400	7.50	83.7
27.9	9200	6.85	88.1
26.4	9800	6.45	92.1
25.0	10750	5.87	94.0

Literatur

- 1) H. Meerwein u. Mitarbeiter J. prakt. Chem. (2) 147,257 (1937);
154,83 (1939).
- 2) F. Klages, H. Meuresch A. 592,81 (1954).
u. W. Steppich
- 3) F. Klages u. A. Gleissner Angew. Chem. 68,705 (1956).
- 4) H. Remy Angew. Chem. 68,612 (1956).
- 5) F. Klages u. H. Wolf Angew. Chem. 68,705 (1956).
- 6) P. Claesson J. prakt. Chem. 15,208 (1877).
- 7) W. Steppich Dissertation München 1954.
- 8) A. Gleissner Diplomarbeit München 1956.
- 9) L. Pauling The Nature of the Chemical
Bond, New York, S. 199f
- 10) W. Biltz Z. anorg. Chem. 147,174 (1925).
- 11) Houben-Weyl Methoden der Organ. Chemie
Bd. Schwefel S. 14f.
- 12) H. Rheinboldt J. prakt. Chem. 134,263 (1932).
- 13) P. Klason u. T. Carlson B. 39,738 (1906);
Kimball, Kramer u. Reid J. Amer. chem. Soc. 43,1199 (1921).
- 14) F. Klages u. W. Grill A. 594,25 (1955).
- 15) H. Meerwein Privatmitteilung.
- 16) W. Grill Dissertation München 1954.
- 17) H. Meuresch Dissertation München 1954.
- 18) B. Wurtzschmitt Chem. Ztg. 74,336 (1950).
- 19) W. Henke A. 106,281 (1858).
- 20) J. G. Druce Chem. News 118, 3 (1919).

Lebenslauf

Am 3. Mai 1927 wurde ich als Sohn des kfm. Abteilungsleiters Alfred Ruhnau und seiner Ehefrau Gertrud geb. Stenzel in Danzig geboren. Dort besuchte ich vier Jahre lang die Volksschule und anschliessend die Oberschule St. Johann bis zu meiner Einberufung zur Wehrmacht im Januar 1945.

Von November 1945 bis 1947 war ich als Volksschullehrer in Bayern tätig. Nach Absolvierung eines Förderungskurses, begann ich 1949 mit dem Studium der Chemie an der Universität Bonn. Ab W.S. 1950 studierte ich dann an der Universität München. Hier legte ich 1952 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und 1955 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

